

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-342483

(43)Date of publication of application : 03.12.2003

(51)Int.Cl.

C08L101/00
C08G 81/02
C08K 3/00
C08L 23/00
H01B 1/20

(21)Application number : 2003-077182

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 20.03.2003

(72)Inventor : YOSHIDA TOMOHIRO
HIGUCHI SHOICHI
UEDA YASUHIRO

(30)Priority

Priority number : 2002077653 Priority date : 20.03.2002 Priority country : JP

(54) ELECTROCONDUCTIVE ELASTOMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electroconductive elastomer having a low specific gravity, a high conductivity and moldability because there is conventionally known a blend of surfactants and a large amount of electroconductive substance as for an elastomer where an electrical conductivity is imparted, however, there are problems of bleedout to the surface of molded article, increase in the specific gravity of molded article and the like, respectively.

SOLUTION: The conductive elastomer comprises a block polymer (A) having a structure wherein polyolefin blocks (a) and hydrophilic polymer blocks (b) having a volume specific resistance of 1×10^5 to 1×10^{11} are alternately bonded to each other, and an electroconductive substance (B).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

書誌

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)
(12)【公報種別】公開特許公報(A)
(11)【公開番号】特開2003-342483(P2003-342483A)
(43)【公開日】平成15年12月3日(2003. 12. 3)
(54)【発明の名称】導電性エラストマー
(51)【国際特許分類第7版】

C08L101/00
C08G 81/02
C08K 3/00
C08L 23/00
H01B 1/20

【FI】

C08L101/00
C08G 81/02
C08K 3/00
C08L 23/00
H01B 1/20 Z

【審査請求】未請求

【請求項の数】8

【出願形態】OL

【全頁数】29

(21)【出願番号】特願2003-77182(P2003-77182)
(22)【出願日】平成15年3月20日(2003. 3. 20)
(31)【優先権主張番号】特願2002-77653(P2002-77653)
(32)【優先日】平成14年3月20日(2002. 3. 20)
(33)【優先権主張国】日本(JP)

(71)【出願人】

【識別番号】000002288

【氏名又は名称】三洋化成工業株式会社

【住所又は居所】京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72)【発明者】

【氏名】吉田 知弘

【住所又は居所】京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】樋口 彰一

【住所又は居所】京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】上田 安宏

【住所又は居所】京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

【テーマコード(参考)】

4J002
4J031
5G301

【Fターム(参考)】

4J002 AA012 AA051 AA071 AC022 BB002 BC012 BC032 BC042 BP001 CB002 CF032 CF052 CG012 CH023 CK022 CL022
4J031 AA12 AA19 AA34 AA47 AA53 AA55 AB01 AC03 AC05 AC07 AC08 AD01 AE03 AF25 CF03
5G301 DA02 DA18 DA22 DA23 DA24 DA42 DA43 DD10

要約

(57)【要約】

【課題】従来、導電性を付与したエラストマーとして、界面活性剤や多量の導電性物質を配合したものが知られていたが、それぞれ成形品表面へのブリードアウト、成形品比重の増大等の問題があったため、優れた導電性を有し、かつ比重が小さく、成形性に優れた導電性エラストマーを提供する。

【解決手段】ポリオレフィン(a)のブロックと体積固有抵抗値が $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{11}$ の親水性ポリマー(b)のブロックとが繰り返し交互に結合した構造を有するブロックポリマー(A)と導電性物質(B)とを含有してなることを特徴とする導電性エラストマー。

請求の範囲

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリオレフィン(a)のブロックと体積固有抵抗値が $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{11}$ の親水性ポリマー(b)のブロックとが繰り返し交互に結合した構造を有するブロックポリマー(A)と導電性物質(B)とを含有してなることを特徴とする導電性エラストマー。

【請求項2】(b)がポリエーテル基含有ポリマー、カチオン性基含有ポリマー及びアニオン性基含有ポリマーからなる群より選ばれる少なくとも1種のポリマーである請求項1記載の導電性エラストマー。

【請求項3】(B)が、下記(1)～(3)からなる群より選ばれる少なくとも1種の導電性物質である請求項1又は2に記載の導電性エラストマー。

(1)元素の周期律表6～14族の金属若しくはこれらの合金(2)上記(1)の酸化物、炭化物、窒化物若しくは塩(3)カーボン【請求項4】更に、(A)とは異なる熱可塑性樹脂(C)を含有させてなる請求項1～3のいずれかに記載の導電性エラストマー。

【請求項5】(C)がポリオレフィン樹脂を含んでなる熱可塑性樹脂である請求項4記載の導電性エラストマー。

【請求項6】更に、帯電防止剤(D)及び／又は相溶化剤(E)を含有させてなる請求項1～5のいずれかに記載の導電性エラストマー。

【請求項7】請求項1～6のいずれかに記載の導電性エラストマーを成形してなる成形体。

【請求項8】請求項7に記載の成形体に塗装又は印刷を施してなる成形物品。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は導電性エラストマーに関する。更に詳しくは成形性に優れた導電性エラストマーに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、オレフィン系エラストマー、塩化ビニル系エラストマー、スチレン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、フッ素系エラストマー、シンジオタクチックー1, 2-PP系エラストマー、塩素化エチレンコポリマー架橋体アロイ、塩素化ポリエチレン及びエステル・ハロゲン系ポリマーアロイなどのエラストマーに導電性を付与する方法としては、■電解質塩や界面活性剤をポリエーテルエステルアミドに配合する方法(例えば、特許文献1参照)；■カーボンや金属の繊維あるいは粉体などの導電性物質をポリエーテルエステルアミドに配合する方法(例えば、特許文献2参照)等が知られている。

【0003】

【特許文献1】特開平7-10989号公報【特許文献2】特開平7-216224号公報【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記■では、配合した電解質塩や界面活性剤が時間の経過と共に成形品の表面にブリードアウトして外観を損ねたり、導電性の湿度依存性が大きいとい

う問題があった。また、上記■では、比較的多量の導電性物質を配合する必要があるため、比重が大きくなり成形品が重くなったり、低流動性のため成形時の取り扱いが極めて悪いという問題があった。すなわち、本発明は導電性及び成形性に優れた導電性エラストマーの提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、特定のブロックポリマーと導電性物質とを含有させることにより低比重で、成形性に優れた導電性エラストマーが得られることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は、ポリオレフィン(a)のブロックと体積固有抵抗値が $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{11}$ の親水性ポリマー(b)のブロックとが繰り返し交互に結合した構造を有するブロックポリマー(A)と導電性物質(B)とを含有してなることを特徴とする導電性エラストマー；該導電性エラストマーを成形してなる成形体；並びに、該成形体に塗装又は印刷を施してなる成形物品である。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明におけるブロックポリマー(A)としては、WO00/47652明細書に記載されているブロックポリマーが使用できる。(A)を構成するポリオレフィン(a)、親水性ポリマー(b)、それらの結合構造及び製造方法の具体例及び好ましい範囲等は上記明細書に記載されているので、以下(A)については簡単に記載する。本発明においてポリオレフィン(a)のブロックと、親水性ポリマー(b)のブロックとが繰り返し交互に結合した構造を有するブロックポリマー(A)は、(a)のブロックと、(b)のブロックとが、エステル結合、アミド結合、エーテル結合、ウレタン結合及びイミド結合から選ばれる少なくとも1種の結合を介して繰り返し交互に結合した構造を有する。

【0007】(a)としては、カルボニル基を含有する基(好ましくは、カルボキシ基、以下同じ。)をポリマーの両末端に有するポリオレフィン(a1)、水酸基をポリマーの両末端に有するポリオレフィン(a2)、アミノ基をポリマーの両末端に有するポリオレフィン(a3)が使用できる。更に、カルボニル基を含有する基をポリマーの片末端に有するポリオレフィン(a4)、水酸基をポリマーの片末端に有するポリオレフィン(a5)、アミノ基をポリマーの片末端に有するポリオレフィン(a6)が使用できる。これらのうち、変性のし易さからカルボニル基を含有する基を有するポリオレフィン(a1)及び(a4)が好ましい。

【0008】(a1)としては、両末端が変性可能なポリオレフィンを主成分(含量50%以上、好ましくは75%以上)とするポリオレフィン(a0)の両末端にカルボニル基を含有する基を導入したものが用いられる。上記及び以下において含量の表記に用いる%は重量%を示す。(a2)としては、(a0)の両末端に水酸基を導入したものが用いられる。(a3)としては、(a0)の両末端にアミノ基を導入したものが用いられる。

【0009】(a0)としては、炭素数2～30のオレフィンの1種または2種以上の混合物の(共)重合(重合または共重合を意味する。以下同様。)によって得られるポリオレフィン[重合法]および高分子量のポリオレフィン(炭素数2～30のオレフィンの重合によって得られるポリオレフィン)の熱減成によって得られる低分子量ポリオレフィン[熱減成法]が使用できる。

【0010】炭素数2～30のオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、炭素数4～30(好ましくは4～12、さらに好ましくは4～10)の α -オレフィン、および炭素数4～30(好ましくは4～18、さらに好ましくは4～8)のジエンなどが挙げられる。 α -オレフィンとしては、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンおよび1-ドデセンなどが挙げられ、ジエンとしては、ブタジエン、イソプレン、シクロペンタジエンおよび1,11-ドデカジエンなどが挙げられる。これらのうち好ましいのは、炭素数2～12(エチレン、プロピレン、炭素数4～12の α -オレフィン、ブタジエンおよび/またはイソプレンなど)、さらに好ましいのは炭素数2～10(エチレン、プロピレン、炭素数4～10の α -オレフィンおよび/またはブタジエンなど)、とくに好ましいのはエチレン、プロピレンおよび/またはブタジエンである。

【0011】熱減成法によって得られる低分子量ポリオレフィンには、例えば、特開平3-62804号公報記載の方法等により容易に得ることができる。重合法によって得られるポリオレフィンは公知の方法で製造でき、例えば、ラジカル触媒、金属酸化物触媒、チーグラー触媒およびチーグラー-ナツタ触媒等の存在下で上記オレフィンを(共)重合させる方法等により容易に得ることができる。ラジカル触媒としては、公知のもの、例えばジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルベンゾエート、デカノールパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、パーオキシジカーボネートエステル、アゾ化合物等、および γ -アルミナ担体に酸化モリブデンを付着させたもの等が挙げられる。金属酸化物触媒としては、シリカ-アルミナ担体に酸化クロムを付着させたもの等が挙げられる。チーグラー触媒およびチーグ

ラーナツタ触媒としては、 $(C_2H_5)_3Al-TiCl_4$ 等が挙げられる。変性基であるカルボニル基の導入のしやすさ、および入手のしやすさの点で、熱減成法による低分子量ポリオレフィンが好ましい。

【0012】(a0)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による数平均分子量(以下、 M_n と略記。)はエラストマーの樹脂物性の観点から好ましくは800~20,000、さらに好ましくは1,000~10,000、特に好ましくは1,200~6,000である。(a0)中の二重結合の量は、エラストマーの導電性の観点から好ましくは、炭素数1,000当たり1~40個、さらに好ましくは2~30個、とくに好ましくは4~20個である。1分子当たりの二重結合の平均数は、繰返し構造の形成性の観点およびエラストマーの樹脂物性の観点から好ましくは、1.1~5個、さらに好ましくは1.3~3個、とくに好ましくは1.5~2.5個、最も好ましくは1.8~2.2個である。熱減成法においては、 M_n が800~6,000の範囲で、一分子当たりの平均末端二重結合数が1.5~2個の低分子量ポリオレフィンが容易に得られる[例えば、村田勝英、牧野忠彦、日本化学会誌、192頁(1975)参照]。

【0013】 M_n の測定条件は以下の通りである(以下、 M_n は同じ条件で測定するものである)。

装置：高温ゲルパーミエーションクロマトグラフィー 溶媒：オルトジクロロベンゼン 基準物質：ポリスチレン サンプル濃度：3mg/ml カラム固定相：PLgel MIXED-B カラム温度：135℃【0014】(a4)としては、片末端が変性可能なポリオレフィンを主成分(含量50%以上、好ましくは75%以上)とするポリオレフィン(a00)の片末端にカルボニル基を含有する基を導入したものが用いられる。(a5)としては、(a00)の片末端に水酸基を導入したものが用いられる。(a6)としては、(a00)の片末端にアミノ基を導入したものが用いられる。

【0015】(a00)は(a0)と同様にして得ることができ、(a00)の M_n はエラストマーの樹脂物性の観点から好ましくは2,000~50,000、さらに好ましくは2,500~30,000、特に好ましくは3,000~20,000である。(a00)は炭素数1,000当たり、好ましくは0.3~20個、さらに好ましくは0.5~15個、特に好ましくは0.7~10個の二重結合を有する。変性のしやすさの点で、熱減成法による低分子量ポリオレフィン(特に M_n が2,000~20,000のポリエチレン及びポリプロピレン)が好ましい。なお、(a0)及び(a00)は、通常これらの混合物として得られるが、これらの混合物をそのまま使用しても、精製分離してから使用しても構わない。

【0016】カルボニル基をポリマーの両末端に有するポリオレフィン(a1)としては、(a0)の両末端を α 、 β -不飽和カルボン酸(無水物)(α 、 β -不飽和カルボン酸、その炭素数1~4のアルキルエステルおよび/またはその無水物を意味する。以下、同様。)で変性した構造を有するポリオレフィン(a1-1)、(a1-1)をラクタムまたはアミノカルボン酸で二次変性した構造を有するポリオレフィン(a1-2)、(a0)を酸化またはヒドロホルミル化変性した構造を有するポリオレフィン(a1-3)、(a1-3)をラクタムまたはアミノカルボン酸で二次変性した構造を有するポリオレフィン(a1-4)およびこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。

【0017】(a1-1)は、(a0)の両末端を α 、 β -不飽和カルボン酸(無水物)により変性することにより得られる。 α 、 β -不飽和カルボン酸(無水物)としては、炭素数3~12のカルボン酸、例えばモノカルボン酸[(メタ)アクリル酸など]、ジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸など)、これらのアルキル(炭素数1~4)エステル[(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、イタコン酸ジエチルなど]およびこれらの無水物が挙げられる。これらのうち(a0)との反応性の観点から好ましいのは、ジカルボン酸、これらのアルキルエステルおよびこれらの無水物、さらに好ましいのはマレイン酸(無水物)およびフマル酸、とくに好ましいのはマレイン酸(無水物)である。

【0018】 α 、 β -不飽和カルボン酸(無水物)の使用量は、ポリオレフィン(a0)の重量に基づき、繰返し構造の形成性およびエラストマーの樹脂物性の観点から好ましくは、0.5~40重量%、さらに好ましくは1~30重量%、とくに好ましくは2~20重量%である。 α 、 β -不飽和カルボン酸(無水物)によるポリオレフィン(a0)の変性は公知の方法、例えば、(a0)の末端二重結合に、溶液法または熔融法のいずれかの方法で、 α 、 β -不飽和カルボン酸(無水物)を熱的に付加(エン反応)させることにより行うことができる。溶液法としては、キシレン、トルエン等の炭化水素系溶媒の存在下、(a0)に α 、 β -不飽和カルボン酸(無水物)を加え、窒素等の不活性ガス雰囲気中170~230℃で反応させる方法などが挙げられる。熔融法としては、(a0)を加熱熔融した後に、 α 、 β -不飽和カルボン酸(無水物)を加え、窒素等の不活性ガス雰囲気中170~230℃で反応させる方法が挙げられる。これらの方法のうち、反応の均一性の観点から好ましいのは溶液法である。

【0019】(a1-2)は、(a1-1)をラクタムまたはアミノカルボン酸で二次変性することにより得られ

る。ラクタムとしては、炭素数6～12(好ましくは6～8、さらに好ましくは6)のラクタム、例えば、カプロラクタム、エナントラクタム、ウンデカノラクタムおよびラウロラクタムが挙げられる。アミノカルボン酸としては、炭素数2～12(好ましくは4～12、さらに好ましくは6～12)のアミノカルボン酸、例えば、アミノ酸(グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、フェニルアラニンなど)、 ω -アミノカプロン酸、 ω -アミノエナント酸、 ω -アミノカプリル酸、 ω -アミノペルゴン酸、 ω -アミノカプリン酸、11-アミノウンデカン酸および12-アミノドデカン酸が挙げられる。これらのうち、二次変性の反応性の観点から好ましいのは、グリシン、ロイシン、およびさらに好ましいのはカプロラクタム、ラウロラクタム、 ω -アミノカプリル酸、11-アミノウンデカン酸および12-アミノドデカン酸、特に好ましいのはカプロラクタムおよび12-アミノドデカン酸である。ラクタムまたはアミノカルボン酸の使用量は、エラストマーの樹脂物性の観点から好ましくは、 α 、 β -不飽和カルボン酸からカルボキシル基を除いた残基1個当たり、ラクタムまたはアミノカルボン酸0.1～20個、さらに好ましくは0.3～15個、特に好ましくは0.5～10個である。

【0020】ラクタムまたはアミノカルボン酸による(a1-1)の変性は公知の方法、例えば、(a1-1)を加熱溶融した後に、ラクタムまたはアミノカルボン酸を加え、窒素等の不活性ガス雰囲気中170～230℃で反応させる方法が挙げられる。

【0021】(a1-3)は、(a0)を酸素および/またはオゾンにより酸化またはオキシ法によりヒドロホルミル化してカルボニル基を導入することにより得られる。酸化によるカルボニル基の導入は、公知の方法、例えば、米国特許第3,692,877号明細書記載の方法で行うことができる。ヒドロホルミル化によるカルボニル基の導入は、公知の方法、例えば、Macromolecules, Vol. 31, 5943頁記載の方法で行うことができる。

【0022】(a1-4)は、(a1-3)をラクタムまたはアミノカルボン酸で二次変性することにより得られる。ラクタムおよびアミノカルボン酸としては、(a1-2)で例示したものが挙げられ、その使用量及び変性方法も同様である。

【0023】カルボニル基をポリマーの両末端に有するポリオレフィン(a1)のMnは、耐熱性および後述する親水性ポリマー(b)との反応性の観点から好ましくは、800～25,000、さらに好ましくは1,000～20,000、特に好ましくは2,500～10,000である。また、(a1)の酸価は、(b)との反応性の観点から好ましくは、4～280(mgKOH/g、以下、数値のみを記載する。)、さらに好ましくは4～100、特に好ましくは5～50である。

【0024】水酸基をポリマーの両末端に有するポリオレフィン(a2)としては、(a1)をヒドロキシルアミンで変性したヒドロキシル基を有するポリオレフィン及びこれらの2種以上の混合物が使用できる。ヒドロキシルアミンとしては、炭素数2～12のヒドロキシルアミン、例えば2-アミノエタノール、3-アミノプロパノール、1-アミノ-2-プロパノール、4-アミノブタノール、5-アミノペンタノール、6-アミノヘキサノール、3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサノール等が挙げられる。これらのうち、変性のしやすさの観点から好ましいのは、5-アミノペンタノール、6-アミノヘキサノール、およびさらに好ましいのは、2-アミノエタノール、4-アミノブタノール、特に好ましいのは2-アミノエタノールである。(a2)の水酸基価は、後述する親水性ポリマー(b)との反応性の観点から、好ましくは4～280(mgKOH/g、以下、数値のみを記載する。)、さらに好ましくは4～100、特に好ましくは5～50である。

【0025】ヒドロキシルアミンによる(a1)の変性は公知の方法、例えば、(a1)を加熱溶融した後に、ヒドロキシルアミンを加え、窒素等の不活性ガス雰囲気中170～230℃で反応させる方法が挙げられる。

【0026】アミノ基をポリマーの両末端に有するポリオレフィン(a3)としては、(a1)をジアミンで変性したアミノ基を有するポリオレフィン及びこれらの2種以上の混合物が使用できる。ジアミンとしては、炭素数2～20のジアミン、たとえば脂肪族ジアミン(エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミンなど)、脂環式ジアミン(ジシクロヘキシルメタンジアミン、イソホロンジアミンなど)、芳香(脂肪)族ジアミン(フェニレンジアミン、トリレンジアミン、ジエチルトリレンジアミン、キシリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、ジフェニルエーテルジアミンなど)等が挙げられる。これらのうち、変性のしやすさの観点から好ましいのは、脂肪族ジアミン、さらに好ましいのは、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、特に好ましいのはエチレンジアミンである。(a3)のアミン価は、後述す

る親水性ポリマー(b)との反応性の観点から、好ましくは4~280(mgKOH/g、以下、数値のみを記載する。)、さらに好ましくは4~100、特に好ましくは5~50である。

【0027】ジアミンによる(a1)の変性は公知の方法、例えば、(a1)を加熱溶融した後に、ジアミンを加え、窒素等の不活性ガス雰囲気中170~230°Cで反応させる方法が挙げられる。

【0028】カルボニル基を含有する基をポリマーの片末端に有するポリオレフィン(a4)としては、(a00)の末端を α 、 β -不飽和カルボン酸(無水物)(前記のもの)で変性したポリオレフィン(a4-1)、(a4-1)をラクタム又はアミノカルボン酸(前記のもの)で二次変性したポリオレフィン(a4-2)、(a00)を酸素及び/又はオゾンによる酸化またはヒドロホルミル化変性した構造を有するポリオレフィン(a4-3)、(a4-3)をラクタム又はアミノカルボン酸(前記のもの)で二次変性したポリオレフィン(a4-4)及びこれらの2種以上の混合物が使用できる。変性の方法は、前述の(a1)と同様である。(a4)の酸価は、後述する親水性ポリマー(b)との反応性の観点から、好ましくは1~70、特に好ましくは2~50である。

【0029】(a5)としては、(a4)をヒドロキシルアミン(前記のもの)で変性したヒドロキシル基を有するポリオレフィン及びこれらの2種以上の混合物が使用できる。変性の方法は、前述の(a2)と同様である。(a5)の水酸基価は、後述する親水性ポリマー(b)との反応性の観点から、好ましくは1~70、特に好ましくは2~50である。(a6)としては、(a4)をジアミン(前記のもの)で変性したアミノ基を有するポリオレフィン及びこれらの2種以上の混合物が使用できる。変性の方法は、前述の(a3)と同様である。(a6)のアミン価は、後述する親水性ポリマー(b)との反応性の観点から、好ましくは1~70、特に好ましくは2~50である。

【0030】なお、(a1)と(a4)は、通常これらの混合物として得られるが、これらの混合物をそのまま使用してもよく、精製分離してから使用しても構わない。製造コスト等の観点から、混合物として使用するのが好ましい。また、(a2)と(a5)及び(a3)と(a6)も同様に精製分離してから使用してもよいが、製造コスト等の観点から、混合物として使用するのが好ましい。耐熱性及び後述する親水性ポリマー(b)との反応性の観点から、(a1)、(a2)及び(a3)のMnは、好ましくは800~25,000、さらに好ましくは1,000~20,000、特に好ましくは2,500~10,000であり、(a4)、(a5)及び(a6)のMnは、好ましくは800~50,000、さらに好ましくは1,000~30,000、特に好ましくは2,000~20,000である。

【0031】親水性ポリマー(b)としては、ポリエーテル(b1)、ポリエーテル含有親水性ポリマー(b2)、カチオン性ポリマー(b3)及びアニオン性ポリマー(b4)が使用できる。(b1)としては、ポリエーテルジオール(b1-1)、ポリエーテルジアミン(b1-2)及びこれらの変性物(b1-3)が使用できる。

【0032】ポリエーテルジオール(b1-1)としては、ジオール(b01)または2価フェノール(b02)にアルキレンオキシド(以下、AOと略記)(炭素数2~12)を付加反応させることにより得られる構造のもの、例えば、一般式: $H(OA^1)_mO-E^1-O(A^1O)_mH$ で示されるもの等が挙げられる。式中、 E^1 は、(b01)または(b02)から水酸基を除いた残基、 A^1 は、ハロゲン原子を含んでいてもよい炭素数2~12(好ましくは2~8、さらに好ましくは2~4)のアルキレン基;mおよびm'は1~300、好ましくは2~250、とくに好ましくは10~100の整数を表し、mとm'とは同一でも異なってもよい。また、m個の(OA¹)とm'個の(A¹O)とは同一でも異なってもよく、また、これらが2種以上のオキシアルキレン基で構成される場合の結合形式はブロック、ランダムまたはこれらの組合せのいずれでもよい。

【0033】ジオール(b01)としては、炭素数2~12(好ましくは2~10、さらに好ましくは2~8)の2価アルコール(脂肪族、脂環式および芳香脂肪族2価アルコール)および炭素数3~36の3級アミノ基含有ジオールなどが挙げられる。脂肪族2価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコールおよび1,12-ドデカンジオールなどが挙げられる。脂環式2価アルコールとしては、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロオクタジオールおよび1,3-シクロペンタンジオールなどが挙げられる。芳香脂肪族2価アルコールとしては、キシリレンジオール、1-フェニル-1,2-エタンジオールおよび1,4-ビス(ヒドロキシエチル)ベンゼンなどが挙げられる。

【0034】3級アミノ基含有ジオールとしては、脂肪族または脂環式1級モノアミン(炭素数1~12、好ましくは2~10、さらに好ましくは2~8)のビスヒドロキシアルキル(アルキル基の炭素数1~12、好ましくは2~10、さらに好ましくは2~8)化物および芳香(脂肪)族1級モノアミン(炭素数6~12)のビス

スヒドロキシアルキル(アルキル基の炭素数1~12)化物等が挙げられる。モノアミンのビスヒドロキシアルキル化物は、公知の方法、例えば、モノアミンと炭素数2~4のAO[エチレンオキシド(以下、EOと略記)プロピレンオキシド(以下、POと略記)、ブチレンオキシドなど]とを反応させるか、モノアミンと炭素数2~12のハロゲン化ヒドロキシアルキル(2-ブロモエチルアルコール、3-クロロプロピルアルコールなど)とを反応させることにより容易に得ることができる。

【0035】脂肪族1級モノアミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、1-および2-プロピルアミン、n-およびi-アミルアミン、ヘキシルアミン、1, 3-ジメチルブチルアミン、3, 3-ジメチルブチルアミン、2-および3-アミノヘプタン、ヘプチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミンおよびドデシルアミンなどが挙げられる。脂環式1級モノアミンとしては、シクロプロピルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミンなどが挙げられる。芳香(脂肪)族1級モノアミンとしては、アニリンおよびベンジルアミンなどが挙げられる。

【0036】2価フェノール(b02)としては、炭素数6~24(好ましくは8~18、さらに好ましくは10~15)、例えば単環2価フェノール(ハイドロキノン、カテコール、レゾルシン、ウルシオールなど)、多環2価フェノール(ジヒドロキシビフェニルなど)、ビスフェノール(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2-ブタンなど)および縮合多環2価フェノール(ジヒドロキシナフタレン、ビナフトールなど)などが挙げられる。

【0037】(b01)および(b02)のうちエラストマーの導電性の観点から好ましいのは、2価アルコールおよび2価フェノール、さらに好ましいのは脂肪族2価アルコールおよびビスフェノール、とくに好ましいのはエチレングリコールおよびビスフェノールAである。

【0038】ジオール(b01)または2価フェノール(b02)に付加反応させるAOとしては、炭素数2~4のAO(EO、PO、1, 2-, 1, 4-, 2, 3-および1, 3-ブチレンオキシドおよびこれらの2種以上の混合物)が挙げられるが、必要によりその他のAOおよび置換AOを併用してもよい。その他のAOおよび置換AOとしては、炭素数5~12の α -オレフィンのエポキシ化物、スチレンオキシドおよびエピハロヒドリン(エピクロロヒドリンおよびエピプロモヒドリン等)等が挙げられる。その他のAOおよび置換AOのそれぞれの使用量は、全AOの重量に基づいて導電性の観点から好ましくは、30重量%以下、さらに好ましくは0または25重量%以下、とくに好ましくは0または20重量%以下である。

【0039】2種以上のAOを併用するときの結合形式はランダムおよび/またはブロックのいずれでもよい。AOのうち導電性の観点から好ましいのは、EO単独、およびEOとEO以外のAOとの併用(ブロックおよび/またはランダム付加)、さらに好ましいのはEO単独およびEOとPOの併用、とくに好ましいのはEO単独である。AOの付加モル数は、親水性ポリマー(b)の体積固有抵抗値の観点から好ましくは、(b01)または(b02)の水酸基1個当り1~300モル、さらに好ましくは2~250モル、とくに好ましくは10~100モルである。

【0040】AOの付加反応は、公知の方法、例えばアルカリ触媒(水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなど)の存在下、100~200°C、圧力0~0.5MPaGの条件で行なうことができる。ポリエーテルジオール(b1-1)中のオキシアルキレン単位の含量は、(b1-1)の重量に基づいて親水性ポリマー(b)の体積固有抵抗値の観点から好ましくは、5~99.8重量%、さらに好ましくは8~99.6重量%、とくに好ましくは10~98重量%である。また、ポリオキシアルキレン鎖中のオキシエチレン単位の含量は、ポリオキシアルキレン鎖の重量に基づいて(b)の体積固有抵抗値の観点から好ましくは、5~100重量%、さらに好ましくは10~100重量%、とくに好ましくは50~100重量%、最も好ましくは60~100重量%である。

【0041】ポリエーテルジアミン(b1-2)としては、ポリエーテルジオール(b1-1)の水酸基をアミノ基(1級または2級アミノ基)に変性した構造のもの、例えば、一般式: $\text{RNH}-\text{A}^2-(\text{OA}^1)_m\text{O}-\text{E}^1-\text{O}(\text{A}^1\text{O})_{m'}-\text{A}^2-\text{NHR}$ または $\text{RNH}-\text{R}'\text{COO}-\text{A}^2-(\text{OA}^1)_m\text{O}-\text{E}^1-\text{O}(\text{A}^1\text{O})_{m'}-\text{A}^2-\text{OCOR}'-\text{NHR}$ で示されるものが挙げられる。式中の記号 E^1 、 A^1 、 m および m' は前記に同じ、 A^2 はハロゲン原子を含んでもよい炭素数2~12(好ましくは2~8、さらに好ましくは2~4)のアルキレン基を表し、 A^1 と A^2 とは同じでも異なってもよい。RはHまたは炭素数1~4(好ましくは1または2)のアルキル基、R'は炭素数2~12のアルキレン基を表す。(b1-2)は、(b1-1)の両末端水酸基を公知の方法によりアミノ基に変えることにより、容易に得ることができる。水酸基をアミノ基に変える方法としては、公

知の方法、例えば、(b1-1)の水酸基をシアノアルキル化して得られる末端シアノアルキル基を還元してアミノ基とする方法[例えば、(b1-1)とアクリロニトリルとを反応させ、得られるシアノエチル化体に水素添加する方法]、(b1-1)とアミノカルボン酸またはラクタムとを反応させる方法、および(b1-1)とハロゲン化アミンをアルカリ条件下で反応させる方法が挙げられる。

【0042】変性物(b1-3)としては、例えば、(b1-1)又は(b1-2)のアミノカルボン酸変性物(末端アミノ基)、同イソシアネート変性物(末端イソシアネート基)及び同エポキシ変性物(末端エポキシ基)が挙げられる。アミノカルボン酸変性物は、(b1-1)又は(b1-2)と、アミノカルボン酸(前記のもの)又はラクタム(前記のもの)とを反応させることにより得ることができる。

【0043】イソシアネート変性物は、(b1-1)又は(b1-2)と、有機ジイソシアネートとを反応させるか、(b1-2)とホスゲンとを反応させることにより得ることができる。

【0044】有機ジイソシアネートとしては、炭素数(NCO基中の炭素を除く、以下同様)6~20の芳香族ジイソシアネート、例えば1,3-および/または1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-および/または2,6-トリレンジイソシアネート(TDI)、2,4'-および/または4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)4,4'-ジイソシアナトビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジイソシアナトビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、1,5-ナフチレンジイソシアネート;炭素数2~18の脂肪族ジイソシアネート、例えばエチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、ビス(2-イソシアナトエチル)カーボネート;炭素数4~15の脂環式ジイソシアネート、例えばイソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート、ビス(2-イソシアナトエチル)-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボキシレート、2,5-および/または2,6-ノルボルナンジイソシアネート;およびこれらの2種以上の混合物が使用できる。これらのうち、好ましいのはTDI、MDI、および特に好ましいのはHDIである。

【0045】エポキシ変性物は、(b1-1)又は(b1-2)と、ジエポキシド[エポキシ当量85~600のエポキシ化合物、例えばジグリシジルエーテル(ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル及びエチレングリコールのジグリシジルエーテルなど)、ジグリシジルエステル(ビスフェノールA 2モルとリノールダイマー酸のジグリシジルエステルなど)、脂環式ジエポキシド(7-オキサビシクロヘプタン-3-カルボン酸、7-オキサビシクロヘプチ-3-イルメチルエステル、ビニル-シクロヘキセンジオキシドおよび2-(3',4'-エポキシシクロヘキシル)-5,1"-スピロ-3",4"-エポキシシクロヘキサン-1,3-ジオキサンなど)]とを反応させるか、(b1-1)とエピハロヒドリン(炭素数3~12、例えばエピクロロヒドリン等)とを反応させることにより得ることができる。

【0046】(b1)のMnは、耐熱性および(a)との反応性の観点から、好ましくは150~20,000、さらに好ましくは300~20,000、特に好ましくは1,000~15,000、最も好ましくは1,200~8,000である。

【0047】(b2)としては、ポリエーテルセグメント形成成分としてポリエーテルジオール(b1-1)のセグメントを有するポリエーテルエステルアミド(b2-1)、同じく(b1-1)のセグメントを有するポリエーテルアミドイミド(b2-2)、同じく(b1-1)のセグメントを有するポリエーテルエステル(b2-3)、同じく(b1-2)のセグメントを有するポリエーテルアミド(b2-4)及び同じく(b1-1)又は(b1-2)のセグメントを有するポリエーテルウレタン(b2-5)が使用できる。(b2)中のポリエーテル(b1)セグメントの含量は、成形性の観点から好ましくは30~80重量%、さらに好ましくは40~70重量%である。

【0048】(b2-1)としては、例えば特開平6-287547号公報および特公平4-5691号公報に記載のポリエーテルエステルアミドが挙げられる。

【0049】(Q1)としては、(1)ラクタム開環重合体、(2)アミノカルボン酸の重縮合体および(3)ジカルボン酸とジアミンの重縮合体が挙げられる。これらのポリアミドを形成するアミド形成性モノマーのうち、(1)におけるラクタムとしては、炭素数6~12の前記のもの、例えばカプロラクタム、エナントラクタム、ウンデカノラクタム、ラウロラクタムが挙げられる。(2)におけるアミノカルボン酸としては、炭素数6~12、例えば ω -アミノカプロン酸、 ω -アミノエナント酸、 ω -アミノカプリル酸、 ω -アミノペルゴン酸、 ω -アミノカプリン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸が挙げられる。(3)にお

けるジカルボン酸としては、脂肪族ジカルボン酸、芳香(脂肪)族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸、これらのアミド形成性誘導体[酸無水物、低級(炭素数1~4)アルキルエステル]およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0050】脂肪族ジカルボン酸としては、炭素数4~20、例えばコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸が挙げられる。芳香(脂肪)族ジカルボン酸としては、炭素数8~20、例えばオルトー、イソーおよびテレフタル酸、ナフタレン-2, 6-および-2, 7-ジカルボン酸、ジフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸および3-スルホイソフタル酸のアルカリ金属(ナトリウム、カリウムなど)塩が挙げられる。脂環式ジカルボン酸としては、炭素数5~14、例えばシクロプロパンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキセンジカルボン酸、ジシクロヘキシル-4, 4'-ジカルボン酸が挙げられる。アミド形成性誘導体のうち酸無水物としては、上記ジカルボン酸の無水物、例えば無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水フタル酸が挙げられ、低級(炭素数1~4)アルキルエステルとしては上記ジカルボン酸の低級アルキルエステル、例えばアジピン酸ジメチル、オルトー、イソーおよびテレフタル酸ジメチルが挙げられる。

【0051】また、ジアミンとしては、炭素数2~20の脂肪族ジアミン(エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、1, 12-ドデカンジアミンなど)、炭素数6~15の脂環式ジアミン(1, 4-シクロヘキサレンジアミン、イソホロンジアミン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノビスシクロヘキシルなど)、炭素数8~15の芳香脂肪族ジアミン(キシリレンジアミンなど)、炭素数6~15の芳香族ジアミン[p-フェニレンジアミン、2, 4-および/または2, 6-トリレンジアミン、2, 2-ビス(4, 4'-ジアミノフェニル)プロパンなど]などが挙げられる。

【0052】上記アミド形成性モノマーとして例示したものは2種以上併用してもよい。これらのうち導電性の観点から好ましいのは、カプロラクタム、12-アミノドデカン酸およびアジピン酸/ヘキサメチレンジアミンであり、特に好ましいのはカプロラクタムである。

【0053】ポリアミド(Q1)は、炭素数4~20のジカルボン酸の一種以上を分子量調整剤として使用し、その存在下に上記アミド形成性モノマーを常法により開環重合あるいは重縮合させることによって得られる。該炭素数4~20のジカルボン酸としては、前記の(3)において例示したものが挙げられ、これらのうち導電性の観点から好ましいのは脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸および3-スルホイソフタル酸アルカリ金属塩、さらに好ましいのはアジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸および3-スルホイソフタル酸ナトリウムである。

【0054】上記分子量調整剤の使用量は、アミド形成性モノマーと分子量調整剤合計の重量に基づいてエラストマーの導電性の観点から好ましくは2~75重量%、さらに好ましくは4~60重量%である。

【0055】(Q1)のMnは(b1-1)との反応性と得られる(b2-1)の耐熱性の観点から好ましくは200~5,000、さらに好ましくは500~3,000である。(b1-1)のMnは、導電性の観点から好ましくは300~5,000、さらに好ましくは500~4,000である。

【0056】(Q1)と(b1-1)の合計重量に基づく(b1-1)の割合は、エラストマーの導電性の観点から、好ましくは30~80重量%、さらに好ましくは40~70重量%である。

【0057】ポリエーテルエステルアミド(b2-1)の製法としては、下記製法■および■が挙げられるが、特に限定されるものではない。

製法■:アミド形成性モノマーとジカルボン酸(分子量調整剤)を反応させて(Q1)を形成させ、これに(b1-1)を加えて、高温(160~270℃)、減圧下(0.03~3kPa)で重合反応を行う方法。

製法■:アミド形成性モノマーおよびジカルボン酸(分子量調整剤)と(b1-1)を同時に反応槽に仕込み、水の存在下または非存在下に、高温(160~270℃)で加圧(0.1~1MPa)反応させることによって中間体(Q1)を生成させ、その後減圧下(0.03~3kPa)で(b1-1)との重合反応を行う方法。

上記製法のうち、反応制御の観点から好ましいのは製法■である。

【0058】上記の重合反応においては、通常用いられる公知のエステル化触媒が使用される。該触媒としては、アンチモン触媒(三酸化アンチモンなど)、スズ触媒(モノブチルスズオキシドなど)、チタン触媒(テトラブチルチタネートなど)、ジルコニウム触媒(テトラブチルジルコネートなど)、酢酸金属塩触媒(酢酸亜鉛、酢酸ジルコニルなど)などが挙げられる。触媒の使用量は、(Q1)と(b1-1)の合

計重量に基づいて、通常0.1～5重量%、反応性および樹脂物性の観点から好ましくは0.2～3重量%である。

【0059】ポリエーテルアミド(b2-4)は、ポリアミド(Q1)とポリエーテルジアミン(b1-2)とから構成される。(b2-4)は、(Q1)と(b1-2)とを反応させることにより得られる。反応条件等は、(b2-1)と同様である。(b2-4)中の(b1-2)の割合は、成形性の観点から好ましくは30～80重量%、さらに好ましくは40～70重量%である。

【0060】ポリエーテルアミドイミド(b2-2)としては、例えば特公平7-119342号公報および特開平06-172609公報に記載のポリエーテルアミドイミドが挙げられる。(b2-2)は、少なくとも1個のイミド環を有するポリアミドイミド(Q2)とポリエーテルジオール(b1-1)とから構成される。(Q2)としては、■ラクタムと、アミノ基と反応して少なくとも1個のイミド環を形成し得る3価もしくは4価の芳香族ポリカルボン酸(酸無水物を含む、以下同じ)とからなる重合体；■アミノカルボン酸と該芳香族ポリカルボン酸とからなる重合体；■ジアミンとジカルボン酸とのアミドと、該芳香族ポリカルボン酸とからなる重合体；およびこれらの混合物が使用できる。上記ラクタム、アミノカルボン酸、ジアミンおよびジカルボン酸としてはいずれも前記と同様のものが使用できる。(b2-2)中の(b1-1)の含量は、エラストマーの帯電性付与および樹脂組成物の成形性の観点から好ましくは30～80重量%、さらに好ましくは40～70重量%である。(b2-2)のうち耐熱性の観点から好ましいのは、カプロラクタム、アミノ基と反応して少なくとも1個のイミド環を形成しうる3価もしくは4価の芳香族ポリカルボン酸および(b1-1)から誘導され、(b1-1)の含有量が30～80重量%であるポリエーテルアミドイミドである。

【0061】上記芳香族ポリカルボン酸のうち、3価の芳香族ポリカルボン酸としては、炭素数9～18、例えば1,2,4-トリメリット酸、1,2,5-および2,6,7-ナフタレントリカルボン酸、3,3',4-ジフェニルトリカルボン酸、ベンゾフェノン-3,3',4-トリカルボン酸、ジフェニルスルホン-3,3',4-トリカルボン酸、ジフェニルエーテル-3,3',4-トリカルボン酸、およびこれらの酸無水物；4価の芳香族ポリカルボン酸としては、炭素数10～20、例えばピロメリット酸、ジフェニル-2,2',3,3'-テトラカルボン酸、ベンゾフェノン-2,2',3,3'-テトラカルボン酸、ジフェニルスルホン-2,2',3,3'-テトラカルボン酸、ジフェニルエーテル-2,2',3,3'-テトラカルボン酸、およびこれらの酸無水物が挙げられる。

【0062】

【0063】該芳香族ポリカルボン酸と(b1-1)の反応における当量比は、通常0.9/1～1.1/1、樹脂物性の観点から好ましくは0.95/1～1.05/1モルである。

【0064】(b2-2)を構成するポリアミドイミド(Q2)の含量は、エラストマーの樹脂物性付与の観点から、好ましくは20～70重量%、さらに好ましくは30～60重量%である。また、ポリアミドイミド(Q2)のMnは、(b2-2)のエラストマーの樹脂物性の観点から好ましくは500～3,000、さらに好ましくは800～2,000である。

【0065】(b2-2)の製法としては、ポリアミドイミド(Q2)が前記■、■および■のそれぞれの場合により、次のような方法が挙げられるが、特に限定されるものではない。即ち、ラクタム、芳香族ポリカルボン酸および(b1-1)を、芳香族ポリカルボン酸と(b1-1)の当量比が通常0.9～1.1(好ましくは0.95～1.05)になる割合で、ラクタム、芳香族ポリカルボン酸および(b1-1)の合計重量に対して、エラストマーの導電性の観点から、(b1-1)が30～80重量%、好ましくは40～70重量%となるよう混合し、生成する重合体の水分含有率を0.1～1重量%に保ちながら、通常150～300℃、好ましくは180～280℃で重縮合させる方法である。重縮合させる際には、反応温度を段階的に昇温させることもできる。この際、一部のラクタムは未反応で残るが、後述する成形体の樹脂物性の観点から減圧下に留去して反応混合物から除いておくことが望ましい。未反応のラクタムを除いた後の反応混合物は、必要に応じて減圧下(0.03～3kPa)、通常200～300℃(好ましくは230～280℃)で重合することによりさらに高分子量の重合体に行うことができる。また、(Q2)がアミノカルボン酸と該芳香族ポリカルボン酸とからなるポリエーテルアミドイミド、(Q2)がジアミンとジカルボン酸とのアミドと、該芳香族ポリカルボン酸とからなるポリエーテルアミドイミドも上記と同じ方法で製造できる。

【0066】ポリエーテルエステル(b2-3)としては、例えば、特公昭58-19696号公報記載のポリエーテルエステルが挙げられる。(b2-3)は、ポリエステル(Q3)と(b1-1)とから構成される。(Q3)としては、ジカルボン酸(前記のもの)とジオール(b01)とのポリエステル；炭素数6～12のラクトンも

しくは炭素数6～12のオキシカルボン酸のポリエステル;およびこれらの混合物が使用できる。(b2-3)の製造方法としては、下記製法■および■が挙げられるが、特に限定されるものではない。製法■:(b1-1)と(b2-1)の構成成分として例示したジカルボン酸もしくはこれらのエステル形成性誘導体[低級(炭素数1～4)アルキルエステル、酸無水物など]を高温(160～270℃)、減圧下(0.03～3kPa)で重合反応を行う方法。製法■:(b1-1)とポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等を高温(160～270℃)、減圧下(0.03～3kPa)でエステル交換反応を行う方法。上記製法のうち、反応制御の観点から好ましいのは製法■である。

【0067】(b2-3)中の(b1-1)の含量は、エラストマーの帯電性付与および樹脂組成物の成形性の観点から好ましくは30～80重量%、さらに好ましくは40～70重量%であり、(b2-3)の融点[測定は示差走査熱量測定法(以下、DSC法と略記)による]は耐熱性の観点から好ましくは100℃以上、さらに好ましくは120～210℃である。

【0068】ポリエーテルウレタン(b2-5)は、前記有機ポリイソシアネートと、(b1-1)又は(b1-2)及び必要により鎖伸長剤[前記(b01)における2価アルコールおよびジアミン(前記のもの)等]とから構成され、例えば特公昭47-35300号公報、特開昭62-236854号公報、特公平3-296565号公報に記載のものが挙げられる。(b2-5)は、有機ポリイソシアネートと、(b1-1)又は(b1-2)から選ばれる1種または2種以上、および必要により鎖伸長剤を反応させることにより得られる。反応させる際のイソシアネート基/水酸基又はアミノ基の当量比)は1/1～20/1、好ましくは1/1.2～10/1、さらに好ましくは1/1.5～5/1である。

【0069】有機ポリイソシアネートとしては、前記のものが使用でき、エラストマーの樹脂物性の観点から好ましいのはTDI、MDI及びHDI、特に好ましいのはHDIである。

【0070】ポリエーテルウレタンの製造は一段法(ワンショット法)および多段法[予めイソシアネート基末端プレポリマーを形成しておいて(b1-1)または(b1-2)と反応させてポリウレタンを形成するプレポリマー法またはセミプレポリマー法]の何れでも行うことができる。

【0071】カチオン性ポリマー(b3)としては、非イオン性分子鎖(c1)で隔てられた2～80個、好ましくは3～60個のカチオン性基(c2)を分子内に有するカチオン性ポリマーが使用できる。(c1)としては、二価の炭化水素基;エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル結合、エステル結合、イミノ結合、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、カーボネート結合及びシロキシ結合から選ばれる少なくとも1種の結合を有する二価の有機基;及び窒素原子又は酸素原子を含む複素環構造を有する二価の有機基からなる群より選ばれる少なくとも1種の二価の有機基が挙げられる。

【0072】二価の炭化水素基としては、炭素数1～18(好ましくは2～8)の直鎖又は分岐の脂肪族炭化水素基(アルキレン基及びアルケニレン基等)、炭素数6～20の芳香族炭化水素基及び炭素数4～15の脂環式炭化水素基等が挙げられる。エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル結合、エステル結合、イミノ結合、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、カーボネート結合又はシロキシ結合を有する二価の有機基としては、(ポリ)オキシアルキレン基、例えば前記ポリエーテルジオール(b1-1)の水酸基を除いた残基及びモノエーテルジオールの水酸基を除いた残基;上記に相当する(酸素原子がイオウ原子に置き換った)ポリチオエーテルのSH基を除いた残基;ポリエステル及び/又はポリアミドから水酸基、アミノ基またはカルボキシル基を除いた残基;ポリウレタン及び/又はポリウレアから水酸基、アミノ基またはイソシアネート基を除いた残基;ポリカーボネート[前記ジオール(b01)とホスゲンとから誘導される]から水酸基を除いた残基;ポリオルガノシロキサン残基等が挙げられる。

【0073】これらの(c1)のうちエラストマーの樹脂物性の観点から好ましいのは、二価の炭化水素基及びエーテル結合を有する二価の有機基、更に好ましいのは炭素数2～8のアルキレン基(ヘキサメチレン基等)、フェニレン基及び(ポリ)オキシアルキレン基、特に(ポリ)オキシエチレン基、(ポリ)オキシプロピレン基である。(c1)のMnは、通常28～10,000、好ましくは300～5,000である。

【0074】カチオン性基(c2)としては、四級アンモニウム塩又はホスホニウム塩を有する基が挙げられる。四級アンモニウム塩を有する基としては二価の四級アンモニウム塩含有複素環基が好ましい。二価の四級アンモニウム塩基含有複素環基としては、二価の三級アミノ基含有複素環基[例えば二価のイミダゾール環基(1,4-イミダゾレン基及び2-フェニル-1,4-イミダゾレン基等)、二価のピペリジン環基(2,3-,3,4-又は2,6-ピペリジレン基等)及び二価の芳香複素環基(2,3-,2,4-,2,5-,2,6-,3,4-又は3,5-ピリジレン基、2,5-ピリミジニレン基、3,6-ピリダジニ

レン基及び2, 5-ピラジニレン基等)]が四級化された構造の基が挙げられる。

【0075】(c2)の対アニオンとしては、Hammettの酸度関数($-H_0$)が12以上の超強酸(プロトン酸とルイス酸との組み合わせ等)のアニオン、およびその他のアニオンが挙げられる。超強酸のアニオンとしては、例えば BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 TiF_6^- 、 BF_3Cl^- 、 PF_5Cl^- 、 SbF_5Cl^- 、 AsF_5Cl^- 、 TiF_5Cl^- 、 BF_3Br^- 、 PF_5Br^- 、 SbF_5Br^- 、 AsF_5Br^- 、 TiF_5Br^- 、 BF_3I^- 、 PF_5I^- 、 SbF_5I^- 、 AsF_5I^- および TiF_5I^- が挙げられる。その他のアニオンとしては、例えばハロゲンイオン(F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等)、 OH^- 、 PO_4^- 、アルキルサルフェートイオン($CH_3OSO_3^-$ 、 $C_2H_5OSO_3^-$ 、 $CF_3OSO_3^-$ 等)、 ClO_4^- 等が挙げられる。これらのうち、エラストマーの耐熱性及び導電性の観点から好ましいのは SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 TiF_6^- 、およびさらに好ましいのは BF_4^- 、 PF_6^- である。

【0076】(b3)の末端構造は、(a)との反応性の観点からカルボニル基を含有する基、水酸基又はアミノ基であることが望ましい。(b3)のMnは、導電性及び(a)との反応性の観点から、好ましくは500～20,000、更に好ましくは1,000～15,000、特に好ましくは1,200～8,000である。

【0077】アニオン性ポリマー(b4)としては、スルホン基を有するジカルボン酸と、ジオール(b01)又はポリエーテル(b1)とを必須構成単位とし、かつ分子内に2～80個、好ましくは3～60個のスルホン基を有するアニオン性ポリマーが使用できる。スルホン基を有するジカルボン酸としては、スルホン基を有する芳香族ジカルボン酸、スルホン基を有する脂肪族ジカルボン酸及びこれらのスルホン基のみが塩となったものが使用できる。

【0078】スルホン基を有する芳香族ジカルボン酸としては、炭素数8～20、例えば5-スルホイソフタル酸、2-スルホイソフタル酸、4-スルホイソフタル酸、4-スルホ-2, 6-ナフタレンジカルボン酸及びこれらのエステル形成性誘導体[低級アルキル(炭素数1～4)エステル(メチルエステル、エチルエステル等)、酸無水物等]が挙げられる。スルホン基を有する脂肪族ジカルボン酸としては、例えばスルホコハク酸及びそのエステル形成性誘導体が挙げられる。これらのスルホン基のみが塩となったものとしては、アルカリ金属の塩、アルカリ土類金属の塩、アンモニウム塩、ヒドロキシアルキル(炭素数2～4)基を有するモノ、ジ又はトリアミン等のアミン塩、これらアミンの四級アンモニウム塩及びこれらの2種以上の併用が挙げられる。これらのうち好ましいものは、スルホン基を有する芳香族ジカルボン酸である。

【0079】(b4)を構成する(b01)又は(b1)のうち好ましいものは、炭素数2～10のアルカンジオール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール(重合度2～20)、ビスフェノール(ビスフェノールA等)のEO付加物(付加モル数2～60)及びこれらの2種以上の混合物である。(b4)のMnは、導電性及び(a)との反応性の点から、好ましくは500～20,000、更に好ましくは1,000～15,000、特に好ましくは1,200～8,000である。

【0080】(A)は、公知の方法、例えば前記変性ポリオレフィン(a1-1)に、ポリエーテルジオール(b1-1)を加えて減圧下、通常200～250℃で重合(重縮合)反応を行う方法、または、一軸もしくは二軸の押出機を用い、通常160～250℃、滞留時間0.1～20分で重合する方法により製造することができる。上記の重合反応では、公知の触媒、例えばアンチモン触媒(三酸化アンチモン等)；スズ触媒(モノブチルスズオキシド等)；チタン触媒(テトラブチルチタネート等)；ジルコニウム触媒(テトラブチルジルコネート等)；有機酸金属塩触媒[ジルコニウム有機酸塩(酢酸ジルコニル等)、酢酸亜鉛等]；およびこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。これらのうち好ましいのは、ジルコニウム触媒およびジルコニウム有機酸塩、さらに好ましいのは酢酸ジルコニルである。触媒の使用量は、(a)と(b)の合計重量に対して、通常0.001～5%、好ましくは0.01～3%である。

【0081】(a)と(b)の組み合わせとしては、(a1)および(a4)に対しては(b1)、(b2)、(b3)および(b4)；(a2)および(a5)に対しては(b1-3)、(b2)、(b3)および(b4)；(a3)、(a6)に対しては、(b1-3)、(b2)、(b3)および(b4)である。

【0082】また、(b2)を用いる場合、先に(b2)を製造した後、(a1)、(a2)、(a3)、(a4)、(a5)及び／又は(a6)を反応させてもよいし、(a1)、(a2)、(a3)、(a4)、(a5)及び／又は(a6)の存在下、(b2)を製造してもよい。

【0083】(A)の末端は、(a)由来のカルボニル基、アミノ基、および／または無変性ポリオレフィン末

端(何ら変性がなされていないポリオレフィン末端、すなわち、アルキル基またはアルケニル基)、あるいは(b)由来の水酸基、アミノ基、カルボニル基および／またはイソシアネート基のいずれかである。これらのうち反応性の観点から末端として好ましいのはカルボニル基、アミノ基、水酸基、さらに好ましいのはカルボニル基、水酸基である。

【0084】親水性ポリマー(b)の体積固有抵抗値(後述の方法で、23℃、50%RHの雰囲気下で測定される値)は、 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 、好ましくは $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ である。体積固有抵抗値が $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ を超えると樹脂組成物の導電性が低下し、 $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満では、後述の導電性エラストマーを用いてなる成形体の物性が悪くなる。

【0085】ブロックポリマー(A)の構造において、(a)のブロックと、(b)のブロックとの繰り返し単位の平均繰り返し数(Nn)は、通常2～50、好ましくは2.3～30、更に好ましくは2.7～20、特に好ましくは3～10である。Nnがこの範囲であると、エラストマーの樹脂物性の観点から好ましい。Nnは、(A)のMn及び ^1H -NMR分析から、WO00/47652明細書に記載されている方法で求めることができる。

【0086】ブロックポリマー(A)のMnは、導電性の観点から、好ましくは2,000～60,000、更に好ましくは5,000～40,000、特に好ましくは8,000～30,000である。(A)を構成する(b)の量は、(a)と(b)との合計重量に基づいて導電性の観点から、好ましくは20～90%、さらに好ましくは30～70%である。

【0087】本発明の導電性物質(B)としては、元素の周期律表6～14族の金属(例えばチタン、クロム、鉄、銅、コバルト、ニッケル、パラジウム、亜鉛、錫、銀、金、ステンレス及びアルミニウム等)及びこれらの合金(銅-錫合金及び銅-亜鉛合金等)等];該金属の酸化物(酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズ及び酸化アルミニウム等)、炭化物(炭化珪素及び炭化チタン等)、窒化物(窒化アルミニウム、窒化珪素及び窒化チタン等)及び塩[チタン酸金属塩(チタン酸カリウム及びチタン酸ナトリウム等)、ホウ酸金属塩(ホウ酸マグネシウム及びホウ酸アルミニウム等)、珪酸金属塩(珪酸カルシウム及び珪酸アルミニウム等)、炭酸金属塩(炭酸カルシウム等)等];カーボン[カーボンブラック(オイルファーネスブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラック及びアセチレンブラック等)及び黒鉛(天然黒鉛及び人造黒鉛等)、フラーレン、カーボンナノチューブ等];並びにこれらの併用が挙げられる。

【0088】これらのうち好ましいのは、金属、金属酸化物、チタン酸金属塩、ホウ酸金属塩及びカーボン、更に好ましくは金属酸化物、チタン酸金属塩、ホウ酸金属塩及びカーボン、特に好ましくは酸化亜鉛、酸化チタン、チタン酸カリウム、ホウ酸アルミニウム及びカーボンブラック、カーボンナノチューブである。

【0089】(B)の形状としては、繊維状(ウスカ状及びテトラポット状を含む)、針状、粒状、フレーク状及びチューブ状等が挙げられる。繊維状導電性物質の長さは、導電性エラストマーの成形性及び導電性の観点から、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、更に好ましくは $1.5 \sim 70 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $2 \sim 50 \mu\text{m}$ である。また、太さは、導電性エラストマーの成形性及び導電性の観点から、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、更に好ましくは $0.02 \sim 5 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.03 \sim 4 \mu\text{m}$ である。

【0090】針状導電性物質の長軸の長さは、導電性エラストマーの成形性及び導電性の観点から、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、更に好ましくは $1.5 \sim 70 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $2 \sim 50 \mu\text{m}$ である。また、長軸の長さとの短軸の長さとの比(アスペクト比)は、導電性エラストマーの成形性及び導電性の観点から、 $10 \sim 1,000$ が好ましく、更に好ましくは $50 \sim 800$ 、特に好ましくは $100 \sim 500$ である。

【0091】粒状導電性物質の一次(凝集していない状態を意味する)体積平均粒径は、導電性エラストマーの成形性及び導電性の観点から、好ましくは $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.02 \sim 30 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.03 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

【0092】フレーク状導電性物質の長軸の長さは、導電性エラストマーの成形性及び導電性の観点から、好ましくは $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $5 \sim 70 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $10 \sim 50 \mu\text{m}$ である。また、アスペクト比は、導電性エラストマーの成形性及び導電性の観点から、好ましくは $10 \sim 1,000$ 、更に好ましくは $50 \sim 800$ 、特に好ましくは $100 \sim 500$ である。

【0093】チューブ状導電性物質の長さは、導電性エラストマーの成形性及び導電性の観点から、好ましくは $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $1.5 \sim 70 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $2 \sim 50 \mu\text{m}$ である。また、直径

は、導電性エラストマーの成形性及び導電性の観点から、好ましくは0.1～50nm、更に好ましくは0.1～30nm、特に好ましくは0.1～20nmである。

【0094】導電性物質の組成と形状の組み合わせとして導電性の観点から好ましいのは、カーボン繊維(PAN系炭素繊維及びピッチ系炭素繊維等)、フラーレン及びカーボンフレーク、および更に好ましいのは金属(アルミニウム、鉄、銅、ステンレス、銀メッキ銅及び黄銅等)繊維、酸化金属ウイスカ(酸化亜鉛ウイスカ、酸化チタンウイスカ、酸化スズウイスカ及び酸化アルミニウムウイスカ等)、チタン酸金属塩ウイスカ(チタン酸カリウムウイスカ及びチタン酸ナトリウムウイスカ等)、ホウ酸金属塩ウイスカ(ホウ酸マグネシウムウイスカ及びホウ酸アルミニウムウイスカ等)、カーボンナノチューブ及びカーボンブラック、特に好ましいのは酸化亜鉛ウイスカ、酸化チタンウイスカ、チタン酸カリウムウイスカ、ホウ酸アルミニウムウイスカ、カーボンナノチューブ及びカーボンブラックである。

【0095】(B)の体積固有抵抗値は、エラストマーの導電性の観点から好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 、更に好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 、特に好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 、最も好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ である。

【0096】(B)の使用量は、(A)及び(B)の合計重量に基づいて、0.01～20%が好ましく、更に好ましくは0.02～15%、特に好ましくは0.03～10%である。0.01%以上では導電性が更に良好となり、20%以下では成形性が更に良好となり、また該エラストマーの比重が大きくなり過ぎることもない。

【0097】本発明の導電性エラストマーの体積固有抵抗値は、好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 、更に好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 、特に好ましくは $1 \times 10^0 \sim 1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ である。

【0098】本発明の導電性エラストマーには、必要に応じて、熱可塑性樹脂(C)を含有させることができる。(C)としては、熱可塑性の樹脂であれば特に制限なく使用でき、例えば、ビニル樹脂[ポリオレフィン樹脂(C1)、スチレン樹脂(C2)、アクリル樹脂(C3)、ジエン(共)重合体(C4)等]、アミド樹脂(C5)、エステル樹脂(C6)、アセタール樹脂(C7)、カーボネート樹脂(C8)、熱可塑性ウレタン樹脂(C9)およびこれら2種類以上の混合物等が使用できる。ビニル樹脂としては、ビニルモノマーを通常の重合法(ラジカル重合法、チーグラー触媒重合法、メタロセン触媒重合法等)により(共)重合させて得られる樹脂等が使用できる。

【0099】ビニルモノマーとしては、脂肪族炭化水素ビニルモノマー、芳香族炭化水素ビニルモノマー、アクリルモノマー、その他の不飽和モノーおよびジカルボン酸化合物、不飽和アルコールのカルボン酸エステル、不飽和アルコールのアルキルエーテル、ハロゲン含有ビニルモノマー並びにこれらの2種類以上の組み合わせ(ランダム及び/又はブロック)等が挙げられる。

【0100】脂肪族炭化水素ビニルモノマーとしては、炭素数2～30(好ましくは2～220、更に好ましくは2～15)のビニルモノマー等が用いられ、前記オレフィン及びジエン(ブタジエン、イソプレン、シクロペンタジエンおよび1,11-ドデカジエン等)等を使用することができる。

【0101】芳香族炭化水素ビニルモノマーとしては、炭素数8～30(好ましくは8～20、更に好ましくは10～16)のビニルモノマー、例えば、スチレン、*o*-、*m*-および*p*-アルキルスチレン(例えば、ビニルトルエン、ビニルエチルベンゼン)、 α -アルキルスチレン(例えば、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン)及びハロゲン化スチレン(例えば、クロロスチレン、ブロモスチレン)等が挙げられる。なお、上記におけるアルキル基としては、炭素数1～10(好ましくは2～10、更に好ましくは4～8)のアルキル基、例えば、メチル、エチル、イソブチル、ノニル及びデシル等が挙げられる。

【0102】アクリルモノマーとしては、(メタ)アクリル酸及びその誘導体等が挙げられる。(メタ)アクリル酸の誘導体としては、例えば、アルキル(炭素数1～20、好ましくは2～18、更に好ましくは4～14)(メタ)アクリレート[例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート及びテトラデシル(メタ)アクリレート等]、モノー又はジアルキル(炭素数1～4)アミノアルキル(炭素数2～4)(メタ)アクリレート[例えばアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等]、(メタ)アクリロニトリル及び(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

【0103】その他の不飽和モノーおよびジカルボン酸化合物としては、炭素数4～30(好ましくは4～20、更に好ましくは6～15)の不飽和モノーおよびジカルボン酸(クロトン酸、マレイン酸、フマル酸及びイタコン酸等)およびその誘導体[モノーおよびジアルキル(炭素数1～20)エステル(クロ

トン酸メチル、クロトン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジエチル、イタコン酸ジエチル等)、酸無水物(無水マレイン酸等)及びイミド(マレイン酸イミド等)等]が挙げられる。不飽和アルコールのカルボン酸エステルとしては、炭素数4~30(好ましくは4~20、更に好ましくは4~15)のカルボン酸エステル、例えば、ビニルアルコールおよび(メタ)アリルアルコールのカルボン酸(炭素数2~4)エステル(酢酸ビニル、酢酸アリル等)が挙げられる。

【0104】不飽和アルコールのアルキルエーテルとしては、炭素数3~20(好ましくは3~18、更に好ましくは5~14)のアルキルエーテル、例えば、ビニルアルコールおよび(メタ)アリルアルコールのアルキル(炭素数1~20)エーテル(ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピオンエーテル、ビニルブチルエーテル、ビニル-2-エチルヘキシルエーテル等)等が挙げられる。ハロゲン含有ビニルモノマーとしては、炭素数2~30(好ましくは2~20、更に好ましくは2~10)、かつハロゲン原子数1~20(好ましくは1~10、更に好ましくは1~5)のビニルモノマー、例えば、塩化ビニル、塩化アリル、塩化ビニリデン、クロロブレン、8-ブロモ-1-オクテン及び8-ブロモ-2, 6-ジメチル-2-オクテン等が挙げられる。

【0105】(C1)には、前記脂肪族炭化水素ビニルモノマー(エチレン、プロピレン、炭素数4~30の α -オレフィン等)の1種以上の(共)重合体及び脂肪族炭化水素ビニルモノマーの1種以上と共重合可能なビニルモノマーの1種以上(脂肪族炭化水素ビニルモノマー/共重合可能なビニルモノマーの重量比は51/49~99/1、好ましくは70/30~95/5、さらに好ましくは80/20~90/10)との共重合体が含まれる。上記共重合可能なビニルモノマーとしては、前記脂肪族炭化水素ビニルモノマー以外の前記ビニルモノマーが用いられる。

【0106】ポリオレフィン樹脂(C1)としては、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、プロピレン/エチレン共重合体[ランダムおよび/またはブロック付加、共重合比(重量比)=0.1/99.9~99.9/0.1]、プロピレンおよび/またはエチレンと他の α -オレフィン(炭素数4~12)の1種以上との共重合体(ランダムおよび/またはブロック付加)[プロピレンまたはエチレン/他の α -オレフィン共重合比(重量比)=99/1~5/95、エチレン/プロピレン/他の α -オレフィン3元重合の場合、共重合比(重量比)=(1~99)/(1~99)/(1~80)]、エチレン/酢酸ビニル共重合体(EVA)[共重合比(重量比)=95/5~60/40]、エチレン/エチルアクリレート共重合体(EEA)[共重合比(重量比)=95/5~60/40]が挙げられる。これらのうちエラストマーとの相溶性の観点から好ましいのは、ポリプロピレン、ポリエチレン、プロピレン/エチレン共重合体、プロピレンおよび/またはエチレンと炭素数4~12の α -オレフィンの1種以上との共重合体[プロピレンまたはエチレン/他の α -オレフィン共重合比(重量比)=90/10~10/90、エチレン/プロピレン/ α -オレフィン3元重合の場合、共重合比(重量比)=(1~99)/(1~99)/(1~80)、ランダムおよび/またはブロック付加]である。

【0107】(C1)のメルトフローレート(以下、MFRと略記)は、好ましくは0.5~150、更に好ましくは1~100、特に好ましくは2~80である。MFRは、JIS K7210:1999 B法(ポリプロピレン樹脂の場合;温度230℃、荷重2.16kgf、カット片の平均質量5g、ポリエチレン樹脂の場合;温度190℃、荷重2.16kgf、その他のオレフィン樹脂の場合;温度230℃、荷重2.16kgfカット片の平均質量5g)に準じて測定することができる。

【0108】スチレン樹脂(C2)としては、前記芳香族炭化水素ビニルモノマーの1種以上の(共)重合体及びこれらのモノマーの1種以上と共重合可能なビニルモノマーの1種以上(芳香族炭化水素ビニルモノマー/共重合可能なビニルモノマーの重量比は51/49~99/1、好ましくは70/30~95/5、さらに好ましくは80/20~90/10)との共重合体が含まれる。共重合可能なビニルモノマーとしては、前記芳香族炭化水素ビニルモノマー以外の前記ビニルモノマーおよびジエン等が挙げられる。

【0109】(C2)としては、例えば、芳香族炭化水素ビニル重合体(ポリスチレン、ポリビニルトルエン等);芳香族炭化水素ビニルモノマーと(メタ)アクリル酸メチル、アクリロニトリルおよびブタジエンからなる群より選ばれる1種以上の単量体との共重合体[スチレン/アクリロニトリル共重合体(AS樹脂)[共重合比(重量比)=70/30~80/20]、スチレン/メタクリル酸メチル共重合体(MS樹脂)[共重合比(重量比)=60/40~90/10]、スチレン/ブタジエン共重合体[共重合比(重量比)=60/40~95/5]、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体(ABS樹脂)[共重合比(重量比)=(20~30)/(5~40)/(40~70)]、メタクリル酸メチル/ブタジエン/スチレン共重合体(MBS樹脂)[共重合比(重量比)=(20~30)/(5~40)/(40~70)]など]が挙げられる。これらのう

ち、エラストマーの樹脂物性の観点から好ましいのはスチレン／ブタジエン共重合体、および更に好ましいのはポリスチレン、AS樹脂及びABS樹脂、特に好ましいのは、ポリスチレン及びABS樹脂である。(C2)のMFRは、エラストマーの樹脂物性の観点から好ましくは0.5～150、更に好ましくは1～100、特に好ましくは2～80である。MFRは、JIS K7210:1999 B法に準じて測定する。

【0110】(C3)としては、例えば前記アクリルモノマー〔アルキル(炭素数1～20)(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル等〕の1種以上の(共)重合体〔ポリ(メタ)アクリル酸メチル、ポリ(メタ)アクリル酸ブチル等〕およびこれらのモノマーの1種以上と共重合可能な前記ビニルモノマーの1種以上との共重合体〔アクリルモノマー／ビニルモノマー共重合比(重量比)は51/49～99/1、樹脂物性の観点から好ましくは70/30～95/5、さらに好ましくは80/20～90/10〕が含まれる。(C3)としては、例えば、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸ブチル、ポリジメチルアミノアクリル酸エチル、ポリアクリロニトリル及びポリアクリルアミド等が挙げられる。これらのうちエラストマーの樹脂物性の観点から好ましいのは、ポリアクリル酸ブチル、および更に好ましいのはポリメタクリル酸メチル、ポリアクリロニトリル及びポリアクリルアミド、特に好ましくはポリメタクリル酸メチル及びポリアクリルアミドである。(C3)のMFRは、好ましくは0.5～150、更に好ましくは1～100、特に好ましくは2～80である。MFRは、JIS K7210:1999 B法に準じて測定することができる。

【0111】ジエン(共)重合体(C4)としては、前記ジエンの1種類以上の(共)重合体及びこれらのモノマーの1種以上と共重合可能なビニルモノマーの1種以上(ジエンモノマー／共重合可能なビニルモノマーの重量比は51/49～99/1、好ましくは70/30～95/5、さらに好ましくは80/20～90/10)との共重合体が含まれる。共重合可能なビニルモノマーとしては、前記芳香族炭化水素ビニルモノマー以外の前記ビニルモノマーが挙げられる。(C4)としては、例えば、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロプレン、エチレン／プロピレン／ブタジエン共重合体〔共重合比(重量)＝(5～90)/(5～90/(5～20))〕、及びアクリロニトリル／ブタジエン共重合体〔共重合比(重量比)＝10/90～60/40〕等が挙げられる。これらのうち、エラストマーの樹脂物性の観点から好ましいのはアクリロニトリル／ブタジエン共重合体、および更に好ましいのはポリブタジエン及びエチレン／プロピレン／ブタジエン共重合体、特に好ましいのはエチレン／プロピレン／ブタジエン共重合体である。(C4)のムーニー粘度は、好ましくは1～200M、更に好ましくは5～150M、特に好ましくは10～100Mである。なお、ムーニー粘度は、JIS K6300:1974に準じ、原則として、温度100℃、大ローター(L型)、余熱時間1分、ローターの作動時間4分で測定されるが、粘度が100Mを越えるものについては、小ローター(S型)により測定される。

【0112】アミド樹脂(C5)としては、例えば、ε-カプロラクタムの開環重合によるナイロン6、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の縮重合によるナイロン66、ヘキサメチレンジアミンとセバシン酸の縮重合によるナイロン610、11-アミノウンデカン酸の縮重合によるナイロン11、ω-ラウロラクタムの開環重合又は12-アミノドデカン酸の縮重合によるナイロン12、及び該ナイロンにおける成分を2種類以上含有する共重合ナイロンなどが挙げられる。これらのうちエラストマーの樹脂物性の観点から好ましいのは、ナイロン12、および更に好ましいのはナイロン6及びナイロン66、特に好ましいのはナイロン6である。(C5)のMFRは、好ましくは0.5～150、更に好ましくは1～100、特に好ましくは2～80である。MFRは、JIS K7210:1999 B法に準じて測定する。(C5)の固有粘度は、特に制限はないが、好ましくは0.1～4、更に好ましくは0.2～3.5、特に好ましくは0.3～3.0である。上記及び以下において固有粘度は、試料のオルトクロロフェノール0.5%溶液を用いて、25℃でウベローデ1A粘度計で測定される。

【0113】エステル樹脂(C6)としては、例えば、芳香族ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート等)、脂肪族ポリエステル(ポリブチレンアジペート、ポリエチレンアジペート、ポリε-カプロラクトン等)等が挙げられる。これらのうち、エラストマーの樹脂物性の観点から好ましいのはポリブチレンアジペート、および更に好ましいのは、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、及びポリエチレンアジペート、特に好ましいのは、ポリエチレンテレフタレート及びポリブチレンテレフタレートである。(C6)の固有粘度は、特に制限はないが、好ましくは0.1～4、更に好ましくは0.2～3.5、特に好ましくは0.3～3.0である。

【0114】アセタール樹脂(C7)としては、ホルムアルデヒド又はトリオキサンを重合したホモポリマー、及びホルムアルデヒド又はトリオキサンと環状エーテル〔前記アルキレンオキサイド、例えば、エチレンオキサイド(以下、EOと略記)、プロピレンオキサイド(以下、POと略記)、ジオキソラン等〕とを共重

合したコポリマー等が含まれる。(C7)のうち該ホモポリマーとしては、例えば、ポリオキシメチレンホモポリマー、また該共重合体としては、例えば、ポリオキシメチレン／ポリオキシエチレンコポリマー(ポリオキシメチレン／ポリオキシエチレン重量比90／10～99／1、ブロック共重合体)等が挙げられる。(C7)のMFRは、好ましくは0.5～150、更に好ましくは1～100、特に好ましくは2～80である。MFRは、JIS K7210:1999 B法に準じて測定することができる。(C7)の固有粘度は、特に制限はないが、好ましくは0.1～4、更に好ましくは0.2～3.5、特に好ましくは0.3～3.0である。

【0115】カーボネート樹脂(C8)としては、ビスフェノールとホスゲン又は炭酸ジエステルとの重縮合物等が含まれる。ビスフェノールとしては、炭素数12～20、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、4,4'-ジヒドロキシジフェニル-2,2-ブタン、ジヒドロキシビフェニル等が挙げられる。これらのうち好ましいのはジヒドロキシビフェニル、およびさらに好ましいのはビスフェノールA、ビスフェノールF及びビスフェノールS、特に好ましいのはビスフェノールAである。(C8)のMFRは、好ましくは0.5～150、更に好ましくは1～1000、特に好ましくは2～80である。MFRは、JIS K7210:1999 B法に準じて測定することができる。

【0116】熱可塑性ウレタン樹脂(C9)としては、前記有機ポリイソシアネートと、高分子ジオール[Mn 500～5,000(好ましくは500～4,500、更に好ましくは700～4,000、特に好ましくは1,000～3,000)、例えば、前記ポリエーテル(b1)、ポリエステルジオール[前記ジオール(b01)及び／又は(b1)と前記ジカルボン酸若しくは前記ラクトンとを反応させて得られるポリエステルジオール]、これらのジオール中でビニルモノマー(例えばアクリロニトリル及び／又はスチレン)を重合させて得られるポリマーポリオール等]、前記鎖伸長剤及び必要により反応停止剤(1価アルコール、1級若しくは2級モノアミン、又はモノー若しくはジアルカノールアミン)を、ワンショット法又はプレポリマー法により、反応させて得られるポリウレタンが挙げられる。(C9)の融点は、好ましくは120～270℃、更に好ましくは130～260℃、特に好ましくは140～250℃である。融点は、DSC法(示差走査熱量測定法)により測定され、10℃/分の昇温速度で昇温し、ピークトップの温度を融点とする。

【0117】これらの熱可塑性樹脂(C)のうち好ましいのは、(C6)、(C7)、および更に好ましくは、(C1)、(C2)、(C5)、特に好ましくは(C1)である。また、これらの熱可塑性樹脂は、2種以上混合した混合樹脂として用いてもよい。混合樹脂として好ましいのは、(C1)／(C5)[混合比(重量比)=95／5～20／80]、(C1)／(C6)[混合比(重量比)=95／5～20／80]、(C1)／(C7)[混合比(重量比)=95／5～20／80]、(C2)／(C5)[混合比(重量比)=95／5～20／80]、(C2)／(C6)[混合比(重量比)=95／5～20／80]及び(C2)／(C7)[混合比(重量比)=95／5～20／80]であり、更に好ましいのは、(C1)／(C5)[混合比(重量比)=95／5～20／80]、(C1)／(C6)[混合比(重量比)=95／5～20／80]、(C1)／(C7)[混合比(重量比)=95／5～20／80]である。

【0118】(C)のMnは、導電性物質(B)の分散性及び導電性エラストマーの機械的強度の点から、好ましくは20,000～5,000,000、更に好ましくは25,000～1,000,000、特に好ましくは30,000～500,000である。

【0119】本発明の導電性エラストマーに熱可塑性樹脂(C)を含有させる場合、(A)、(B)及び(C)の合計重量に基づく(C)の使用量は、導電性エラストマーの導電性及び機械的強度の観点から、好ましくは20～80%、更に好ましくは40～70%、特に好ましくは45～60%である。

【0120】本発明の導電性エラストマーには、導電性エラストマーの導電性を更に向上させる目的で帯電防止剤(D)及び／又は相溶化剤(E)を含有させてもよい。(D)としては、界面活性剤(D1)[アニオン界面活性剤(D11)、カチオン界面活性剤(D12)、ノニオン界面活性剤(D13)、両性界面活性剤(D14)など]、(D1)中の塩以外のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩(D2)、イオン性液体(D3)および高分子型帯電防止剤(D4)が挙げられる。

【0121】界面活性剤(D1)のうち、アニオン界面活性剤(D11)としては、カルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩およびリン酸エステル塩などが挙げられる。(D11)を構成するカチオンとしては、塩を形成するものであれば特に制限はなく、通常、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム等が挙げられる。

【0122】カルボン酸塩としては、炭素数8～20の高級脂肪酸(オクタン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、エイコサン酸など)の塩が挙げられる。

【0123】硫酸エステル塩としては、炭素数8～20の高級アルコール(オクチルアルコール、セチルア

ルコール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、エイコシルアルコールなど)の硫酸エステル塩および高級アルキルエーテル[上記の高級アルコールのEO(1~50モル)付加物]の硫酸エステル塩、ロート油、ヒマシ油、硫酸化油(硫酸化牛油、硫酸化落花生油、硫酸化マッコー鯨油などの硫酸化油の塩など)、硫酸化脂肪酸エステル(硫酸化オレイン酸ブチル、硫酸化リシノレイン酸ブチルなど)の塩および炭素数8~20の硫酸化オレフィンの塩などが挙げられる。

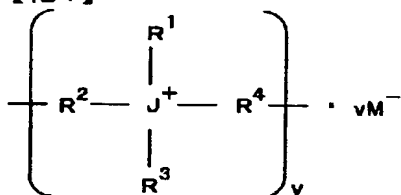
【0124】スルホン酸塩としては、炭素数8~20のアルキル(オクチル、ラウリル、オクタデシル、エイコシルなど)基を有するアルキルベンゼンスルホン酸塩、炭素数8~20のアルキル(上記のもの)スルホン酸塩、炭素数10~20の(アルキル)ナフタレン(ジ)スルホン酸塩(1-ナフタレンスルホン酸塩、1,4-ナフタレンジスルホン酸塩、2-メチル-1-ナフタレンスルホン酸塩、2-メチル-1,4-ナフタレンジスルホン酸塩など)、炭素数8~20の α -オレフィンスルホン酸塩、イゲポンT型スルホン酸塩および炭素数8~20のアルキル基を有するスルホコハク酸塩ジアルキルエステル(スルホコハク酸ジ-2-エチルヘキシルエステルナトリウムなど)、ポリビニルスルホン酸塩(ポリスチレンスルホン酸の塩など)などが挙げられる。リン酸エステル塩としては、炭素数8~20の高級アルコール(前記のもの)のリン酸モノ-およびジ-エステル塩などが挙げられる。

【0125】これらのアニオン界面活性剤(D11)は、1種または2種以上の混合物でもよい。これらのうち、導電性エラストマーの導電性の観点から好ましいのは、高級脂肪酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩およびこれらの混合物、さらに好ましいのはステアリン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、ラウリルスルホン酸塩およびこれらの混合物、とくに好ましいのはステアリン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルスルホン酸ナトリウムおよびこれらの混合物である。

【0126】カチオン界面活性剤(D12)としては、第4級アンモニウム塩および／またはホスホニウム塩、例えば、下記一般式で表される化合物などが挙げられる。

【0127】

【化1】



【0128】式中、Jは、窒素原子またはリン原子(好ましくは窒素原子); R^1 および R^4 は、炭素数1~20のアルキル基または炭素数6~20の(置換)フェニル基; R^2 および R^3 は、アミド結合、イミド結合、エステル結合、エーテル結合またはウレア結合を有していてもよく、また R^2 と R^3 とは互いに結合して環を形成していてもよい炭素数1~20のアルキレン基または(置換)フェニレン基; M^- はアニオン; v は1~10(好ましくは1~6)の整数である。

【0129】(D12)を構成するアニオンとしては、(D12)の空気中での熱減量開始温度が200℃以上となるものが使用でき、超強酸[Hammettの酸度関数($-\text{H}_0$)]が少なくとも12]の共役塩基およびそれ以外のアニオンが挙げられる。ここにおいて、熱減量開始温度は、JIS K7120:1987の8.項に記載のTG曲線の解析方法に準じて測定される値である。なお、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 に β 水素がない場合(例えば、テトラメチルアンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウム)は、ホフマン分解が起こり得ないので、超強酸の共役塩基およびそれ以外のアニオンのいずれも使用できるが、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 に β 水素が有る場合(例えば、トリメチルエチルアンモニウム、ジデシルジメチルアンモニウム)は、超強酸の共役塩基が好ましい。

【0130】超強酸の共役塩基以外のアニオンとしては、ハロゲン(フッ素、塩素、臭素など)イオン、p-トルエンスルホン酸イオンおよびウンデカフルオロペンタンスルホン酸イオン等が挙げられる。

【0131】超強酸としては、プロトン酸およびプロトン酸とルイス酸との組み合わせから誘導されるもの、およびこれらの混合物が挙げられる。超強酸としてのプロトン酸としては、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド酸、ビス(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミド酸、トリス(トリフルオロメチルス

ルホニル)メタン、過塩素酸、フルオロスルホン酸、アルカン(炭素数1~30)スルホン酸[例えば、メタンスルホン酸、ドデカンスルホン酸など)、ポリ($n=1\sim 30$)フルオロアルカン(炭素数1~30)スルホン酸(トリフルオロメタンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、ヘプタフルオロプロパンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、ウンデカフルオロペンタンスルホン酸およびトリデカフルオロヘキサンスルホン酸など)、ホウ酸、ホウフッ素酸、四フッ化ホウ素酸等が挙げられる。これらのうち合成の容易さの観点から好ましいのはホウフッ素酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ビス(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミド酸である。

【0132】ルイス酸と組合せて用いられるプロトン酸としては、ハロゲン化水素(フッ化水素、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素など)、過塩素酸、フルオロスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、ウンデカフルオロペンタンスルホン酸、トリデカフルオロヘキサンスルホン酸、およびこれらの混合物等が挙げられる。これらのうちエラストマーの導電性の観点から好ましいのはフッ化水素である。

【0133】ルイス酸としては、13族元素(ホウ素、タリウムなど)のフッ化物(三フッ化ホウ素、五フッ化タリウムなど)および15族元素(リン、アンチモン、ヒ素など)のフッ化物(五フッ化リン、五フッ化アンチモン、五フッ化ヒ素など)が挙げられる。これらのうちエラストマーの導電性の観点から好ましいのは三フッ化ホウ素および五フッ化リンである。プロトン酸とルイス酸の組み合わせは任意であるが、これらの組み合わせからなる超強酸として、テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸、六フッ化タリウム酸、六フッ化アンチモン酸、六フッ化タリウムスルホン酸、四フッ化ホウ素酸、六フッ化リン酸および塩化三フッ化ホウ素酸などが挙げられる。これらは、単独でも2種以上の混合物でもよい。

【0134】(D12)を構成するアニオンのうち、エラストマーの導電性の観点から好ましいのは、超強酸の共役塩基(プロトン酸からなる超強酸およびプロトン酸とルイス酸との組合せからなる超強酸の共役塩基)、さらに好ましいのはプロトン酸からなる超強酸およびプロトン酸とルイス酸のうちの三フッ化ホウ素および/または五フッ化リンとからなる超強酸の共役塩基である。

【0135】(D12)のうち、第4級アンモニウム塩の具体例を(イ)超強酸の共役塩基以外のアニオンとの塩と、(ロ)超強酸(プロトン酸、プロトン酸とルイス酸との組み合わせ)の共役塩基との塩に分けて例示する。

(イ)超強酸の共役塩基以外のアニオンとの塩第4級アンモニウム、例えばテトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウム、トリメチルドデシルアンモニウム、ジデシルジメチルアンモニウムおよびトリメチル-2-エチルヘキシルアンモニウムと、超強酸の共役塩基以外のアニオン、例えばフルオライド、クロライド、ブロマイド、p-トルエンスルホン酸、ウンデカフルオロペンタンスルホン酸とを組み合わせた塩など【0136】(ロ1)超強酸(プロトン酸)の共役塩基との塩上記の第4級アンモニウムと、超強酸(プロトン酸)の共役塩基、例えばメタンスルホン酸、過塩素酸、フルオロスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸およびトリデカフルオロヘキサンスルホン酸とを組み合わせた塩など【0137】(ロ2)超強酸(プロトン酸とルイス酸の組み合わせ)の共役塩基との塩上記の第4級アンモニウムと、超強酸(プロトン酸とルイス酸の組み合わせ)の共役塩基、例えばテトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸、六フッ化タリウム酸、六フッ化アンチモン酸および六フッ化タリウムスルホン酸とを組み合わせた塩など【0138】(D12)のうち、ホスホニウム塩の具体例を(ハ)超強酸の共役塩基以外のアニオンとの塩と、(ニ)超強酸(プロトン酸、プロトン酸とルイス酸の組み合わせ)の共役塩基との塩に分けて例示する。

(ハ)超強酸の共役塩基以外のアニオンとの塩ホスホニウム、例えばテトラメチルホスホニウム、テトラエチルホスホニウム、トリメチルベンジルホスホニウム、トリメチルドデシルホスホニウム、ジデシルジメチルホスホニウムおよびトリメチル-2-エチルヘキシルホスホニウムと、超強酸の共役塩基以外のアニオン、例えばフルオライド、クロライド、ブロマイド、p-トルエンスルホン酸、ウンデカフルオロペンタンスルホン酸とを組み合わせた塩など【0139】(ニ1)超強酸(プロトン酸)の共役塩基との塩上記のホスホニウムと、超強酸(プロトン酸)の共役塩基、例えばメタンスルホン酸、過塩素酸、フルオロスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸およびトリデカフルオロヘキサンスルホン酸とを組み合わせた塩など【0140】(ニ2)超強酸(プロトン酸とルイス酸の組み合わせ)の共役塩基との塩上記のホスホニウムと、超強酸(プロトン酸とルイス酸の組み合わせ)の共役塩基、例えばテトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸、六フッ化タ

リウム酸、六フッ化アンチモン酸および六フッ化タリウムスルホン酸とを組み合わせさせた塩など【0141】上記(イ)～(ニ)のうちエラストマーの導電性の観点から好ましいのは、超強酸の共役塩基(プロトン酸からなる超強酸およびプロトン酸とルイス酸との組合せからなる超強酸の共役塩基)を有するもの、さらに好ましいのはプロトン酸からなる超強酸およびプロトン酸とルイス酸のうち三フッ化ホウ素および／または五フッ化リンとからなる超強酸の共役塩基を有するものである。これらは、単独でも2種以上の混合物でもよく、超強酸の共役塩基以外のアニオンと超強酸の共役塩基との混合物であってもよい。超強酸の共役塩基以外のアニオンと超強酸の共役塩基との混合物の場合、その割合(重量比)はエラストマーの導電性の観点から好ましくは95/5～5/95、さらに好ましくは70/30～30/70である。

【0142】ノニオン界面活性剤(D13)としては、ポリエチレングリコール型[高級アルコール(前記のものに同じ)のEO(1～50モル)付加物、高級脂肪酸(前記のものに同じ)のEO(1～30モル)付加物、高級アルキルアミン(炭素数8～18、例えば1-オクチルアミン、1-ドデシルアミン)のEO(1～50モル)付加物、ポリプロピレングリコール(Mn1,000～3,000)のEO(5～150モル)付加物など];多価アルコール型[ポリエチレンオキシド(重合度n=3～300)、グリセリンの脂肪酸(炭素数4～30、例えばカブロン酸、オクチル酸、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸など)エステル、ペンタエリスリトールの脂肪酸(上記のもの)エステル、ソルビトールもしくはソルビタンの脂肪酸(上記のもの)エステル、多価アルコール(炭素数3～12、例えばグリセリン、ソルビタン)のアルキル(炭素数1～30)エーテル、アルカノールアミン(炭素数2～20)の脂肪酸(上記のもの)アミドなど]などが挙げられる。

【0143】両性界面活性剤(D14)としては、アミノ酸型[高級アルキル(炭素数8～18)アミノプロピオン酸塩など)、ベタイン型(高級アルキル(炭素数8～18)ジメチルベタイン、高級アルキル(炭素数8～18)ジヒドロキシエチルベタインなど]などが挙げられる。これらは単独でも、2種以上を併用してもよい。

【0144】(D1)中の塩以外のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩(D2)としては、アルカリ金属(リチウム、ナトリウム、カリウムなど)またはアルカリ土類金属(マグネシウム、カルシウムなど)とプロトン酸との塩が挙げられる。プロトン酸としては、前記ルイス酸との組み合わせに用いられるものとして例示したもの等が挙げられる。

【0145】(D2)の具体例としては、フッ化物(フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウムなど)、塩化物(塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウムなど)、臭化物(臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化マグネシウム、臭化カルシウムなど)、ヨウ化物(ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化マグネシウム、ヨウ化カルシウムなど)、過塩素酸塩(過塩素酸リチウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウム、過塩素酸マグネシウム、過塩素酸カルシウムなど)、フッ化スルホン酸塩(フルオロスルホン酸リチウム、フルオロスルホン酸ナトリウム、フルオロスルホン酸カリウム、フルオロスルホン酸マグネシウム、フルオロスルホン酸カルシウムなど)、メタンスルホン酸塩(メタンスルホン酸リチウム、メタンスルホン酸ナトリウム、メタンスルホン酸カリウム、メタンスルホン酸マグネシウム、メタンスルホン酸カルシウムなど)、トリフルオロメタンスルホン酸塩(トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム、トリフルオロメタンスルホン酸カリウム、トリフルオロメタンスルホン酸マグネシウム、トリフルオロメタンスルホン酸カルシウムなど)、ペンタフルオロエタンスルホン酸塩(ペンタフルオロエタンスルホン酸リチウム、ペンタフルオロエタンスルホン酸ナトリウム、ペンタフルオロエタンスルホン酸カリウム、ペンタフルオロエタンスルホン酸マグネシウム、ペンタフルオロエタンスルホン酸カルシウムなど)、ノナフルオロブタンスルホン酸塩(ノナフルオロブタンスルホン酸リチウム、ノナフルオロブタンスルホン酸ナトリウム、ノナフルオロブタンスルホン酸カリウム、ノナフルオロブタンスルホン酸マグネシウム、ノナフルオロブタンスルホン酸カルシウムなど)、ウンデカフルオロペンタンスルホン酸塩(ウンデカフルオロペンタンスルホン酸リチウム、ウンデカフルオロペンタンスルホン酸ナトリウム、ウンデカフルオロペンタンスルホン酸カリウム、ウンデカフルオロペンタンスルホン酸マグネシウム、ウンデカフルオロペンタンスルホン酸カルシウムなど)、トリデカフルオロヘキサンスルホン酸塩(トリデカフルオロヘキサンスルホン酸リチウム、トリデカフルオロヘキサンスルホン酸ナトリウム、トリデカフルオロヘキサンスルホン酸カリウム、トリデカフルオロヘキサンスルホン酸マグネシウムおよびトリデカフルオロヘキサンスルホン酸カルシウムなど)等が挙げられる。これらのうちエラストマーの導電性の観点から好ましいのは、塩化物、過塩素酸塩、さらに好ましいのは塩化リ

チウム、塩化カリウム、過塩素酸リチウム、過塩素酸カリウムおよび過塩素酸ナトリウムである。

【0146】イオン性液体(D3)は、前記(D1)および(D2)を除く化合物で、室温以下の融点を有し、(D3)を構成するカチオンまたはアニオンのうち少なくとも一つが有機物イオンで、初期電導度が $1\sim 20\text{ Oms/cm}$ (好ましくは $10\sim 200\text{ Oms/cm}$)の常温溶融塩であって、例えば、WO95/15572公報に記載の常温溶融塩が挙げられる。

【0147】(D3)を構成するカチオンとしては、アミジニウムカチオン、グアニジニウムカチオンおよび3級アンモニウムカチオンなどが挙げられる。

【0148】アミジニウムカチオンとしては、イミダゾリニウムカチオン[1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム、1, 3, 4-トリメチル-2-エチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2, 4-ジエチルイミダゾリニウムなど];イミダゾリウムカチオン[1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1, 3-ジエチルイミダゾリウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムなど];テトラヒドロピリミジニウムカチオン[1, 3-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、1, 2, 3-トリメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、1, 2, 3, 5-テトラメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウムなど];ジヒドロピリミジニウムカチオン[1, 3-ジメチル-1, 4-もしくは-1, 6-ジヒドロピリミジニウム、1, 2, 3-トリメチル-1, 4-もしくは-1, 6-ジヒドロピリミジニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチル-1, 4-もしくは-1, 6-ジヒドロピリミジニウムなど]などが挙げられる。

【0149】グアニジニウムカチオンとしては、イミダゾリニウム骨格を有するグアニジニウムカチオン[2-ジメチルアミノ-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチル-4-エチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-1-メチル-3, 4-ジエチルイミダゾリニウムなど];イミダゾリウム骨格を有するグアニジニウムカチオン[2-ジメチルアミノ-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチル-4-エチルイミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-1-メチル-3, 4-ジエチルイミダゾリウムなど];テトラヒドロピリミジニウム骨格を有するグアニジニウムカチオン[2-ジメチルアミノ-1, 3, 4-トリメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-トリメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチル-4-エチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウムなど];ジヒドロピリミジニウム骨格を有するグアニジニウムカチオン[2-ジメチルアミノ-1, 3, 4-トリメチル-1, 4-もしくは-1, 6-ジヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-トリメチル-1, 4-もしくは-1, 6-ジヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチル-4-エチル-1, 4-もしくは-1, 6-ジヒドロピリミジニウムなど]などが挙げられる。

【0150】3級アンモニウムカチオンとしては、メチルジラウリルアンモニウムなどが挙げられる。

【0151】上記のアミジニウムカチオンおよびグアニジニウムカチオンは1種単独でも、また2種以上を併用してもいずれでもよい。これらのうち、初期電導度の観点から好ましいのはアミジニウムカチオン、さらに好ましいのはイミダゾリウムカチオン、特に好ましいのは1-エチル-3-メチルイミダゾリウムカチオンである。

【0152】イオン性液体(D3)において、アニオンを構成する有機酸および/または無機酸としては下記のもので挙げられる。有機酸としては、カルボン酸、硫酸エステル、高級アルキルエーテル硫酸エステル、スルホン酸、リン酸エステルなどが挙げられ、例えば、前記(D1)および(D2)に記載の有機酸を使用することができる。無機酸としては、リン酸、ホウ酸、ホウフッ素酸、四フッ化ホウ素酸、過塩素酸、六フッ化リン酸、六フッ化アンチモン酸、六フッ化ヒ素酸、などが挙げられる。上記有機酸および無機酸は1種単独でも2種以上の併用でもいずれでもよい。

【0153】上記有機酸および無機酸のうち、イオン性液体の初期電導度の観点から好ましいのは、イオン性液体(D3)を構成するアニオンのHamett酸度関数($-\text{H}_0$)が $12\sim 100$ である、超強酸の共役塩基、超強酸の共役塩基以外のアニオンおよびこれらの混合物である。

【0154】超強酸の共役塩基以外のアニオンとしては、例えば、ハロゲン(フッ素、塩素、臭素など)イオン、アルキル(炭素数 $1\sim 12$)ベンゼンスルホン酸(p-トルエンスルホン酸など)イオンおよびポリ($n=1\sim 25$)フルオロアルカンスルホン酸(ウンデカフルオロペンタンスルホン酸など)イオン等が挙げられる。

【0155】超強酸としては、前記のもの、即ちプロトン酸およびプロトン酸とルイス酸との組み合わせか

ら誘導されるもの、およびこれらの混合物が挙げられる。超強酸としてのプロトン酸は前記のものが挙げられる。また、ルイス酸と組み合わせるプロトン酸も前記のものが挙げられ、それらのうち、イオン性液体の初期電導度の観点から好ましいのはフッ化水素である。ルイス酸としては、前記のものが挙げられる。それらのうちで、イオン性液体の初期電導度の観点から好ましいのは三フッ化ホウ素および五フッ化リンである。プロトン酸とルイス酸の組み合わせは前記のように任意である。

【0156】上記のアニオンのうち、イオン性液体の初期電導度の観点から好ましいのは超強酸の共役塩基(プロトン酸からなる超強酸およびプロトン酸とルイス酸との組合せからなる超強酸)、さらに好ましいのはプロトン酸からなる超強酸およびプロトン酸と、三フッ化ホウ素および／または五フッ化リンとからなる超強酸の共役塩基である。

【0157】(D1)、(D2)及び／又は(D3)の使用量は、(A)、(B)及び(C)の合計重量に基づいて、通常10%以下、エラストマーの樹脂物性の観点から好ましくは0.001~5%、更に好ましくは0.005~4%、特に好ましくは0.01~3%、最も好ましくは0.01~2%である。上記範囲内とすることで導電性エラストマーの機械的強度と導電性のバランスが更に良好となる傾向がある。

【0158】導電性エラストマーに(D1)、(D2)及び(D3)を添加する方法としては特に限定はないが、組成物中への効果的な分散のさせ易さから、(A)の製造(重合)時に予め(D1)、(D2)及び／又は(D3)を添加し、分散させておくのが好ましい。(D1)、(D2)及び／又は(D3)を(A)の製造時に添加するタイミングは特に制限なく、重合前、重合中及び重合後のいずれでもよい。

【0159】高分子型帯電防止剤(D4)としては、例えば、特開平7-10989号公報に記載のビスフェノールAのポリオキシアルキレン付加物からなるポリエーテルエステルアミド等が挙げられる。(D4)の使用量は、(A)、(B)及び(C)の合計重量に基づいて、通常50%以下、エラストマーの樹脂物性の観点から好ましくは0.5~40%、更に好ましくは1~30%、特に好ましくは5~20%である。上記範囲内とすることで導電性が更に良好となる傾向がある。

【0160】相溶化剤(E)としては、カルボキシ基、エポキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基及びポリオキシアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基(極性基)を有する変性ビニル重合体等が使用でき、例えば、特開平3-258850号公報に記載の重合体などが挙げられる。また、例えば、特開平6-345927号公報に記載のスルホニル基を有する変性ビニル重合体、ポリオレフィン部分と芳香族ビニル重合体部分とを有するブロック重合体等も使用できる。(E)は、特に(A)と、(C1)以外の(C)との相溶性を向上させるのに有効である。

【0161】相溶化剤(E)の使用量は、(A)、(B)及び(C)の合計重量に基づいて通常20%以下、エラストマーの樹脂物性の観点から好ましくは0.1~15%、更に好ましくは1~10%、特に好ましくは1.5~8%である。上記範囲内とすることで機械的強度と導電性のバランスが更に良好となる傾向がある。

【0162】(D4)及び／又は(E)を添加する方法としては、未反応の(a)及び／又は(b)と反応するのを避ける観点から、重合して得られた(A)に添加する方法が好ましい。

【0163】本発明の導電性エラストマーには、本発明の効果を阻害しない範囲でその他の樹脂用添加剤(F)を必要により添加することができる。(F)全体の使用量は、(A)と(B)の合計重量に基づいて、通常200%以下、好ましくは0.05~150%である。該(F)は、(A)~(B)、又は(A)~(B)および必要により(C)、(D)及び／又は(E)を含有させてなる樹脂組成物の混合後に添加してもよいし、(A)に予め含有させておいてもいずれでもよい。(F)としては、着色剤(F1)、充填剤(F2)、核剤(F3)、滑剤(F4)、可塑剤(F5)、離型剤(F6)、酸化防止剤(F7)、紫外線吸収剤(F8)、抗菌剤(F9)および難燃剤(F10)等が挙げられる。

【0164】着色剤(F1)としては、顔料および染料が挙げられる。顔料としては、無機顔料(酸化チタン、オーレオリン、酸化鉄、酸化クロム、硫化カドミウムなど);有機顔料(アゾレーキ系、モノアゾ系、ジスアゾ系、キレートアゾ系、ベンジイミダゾロン系、フタロシアニン系、キナクリドン系、ジオキサジン系、イソインドリノン系、チオインジゴ系、ペリレン系、キノフタロン系、アンスラキノン系など)が挙げられる。

【0165】染料としては、アゾ系、アントラキノン系、インジゴイド系、硫化系、トリフェニルメタン系、ピラゾロン系、スチルベン系、ジフェニルメタン系、キサンテン系、アリザリン系、アクリジン系、キノイミン系、チアゾール系、メチン系、ニトロ系、ニトロソ系、アニリン系などが挙げられる。(F1)の使用量は、(A)と(B)の合計重量に基づいて、通常5重量%以下、好ましくは0.1~3重量%である。

【0166】充填剤(F2)としては、(B)以外の繊維状、粉粒状、板状の充填剤などが挙げられる。繊維状充填剤としては、ガラス繊維、シリカ繊維、シリカーアルミナ繊維、ジルコニア繊維およびアラミド繊維などが挙げられる。これらのうち成形体の機械強度の観点から好ましいのはガラス繊維およびシリカ繊維である。粉粒状充填剤としてはシリカ、石英粉末、ガラスビーズおよび珪酸塩(珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、カオリン、タルク、クレーなど)などが挙げられる。板状充填剤としてはマイカおよびガラスフレークなどが挙げられる。これらの充填剤は1種単独または2種以上の併用のいずれでもよい。上記の充填剤のうち成形体の機械強度の観点から好ましいのは繊維状充填剤、とくにガラス繊維である。(F2)の使用量は(A)と(B)の合計重量に基づいて、通常150%以下、好ましくは5~100%である。

【0167】核剤(F3)としては、1, 3, 2, 4-ジベンジリデン-ソルビトール、アルミニウム-モノヒドロキシ-ジ-*p*-*t*-ブチルベンゾエート、ソジウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、安息香酸ナトリウムなどが挙げられる。(F3)の使用量は、(A)と(B)の合計重量に基づいて、通常20%以下、好ましくは1~10%である。

【0168】滑剤(F4)としては、ワックス(カルナバロウワックスなど)、高級脂肪酸(前記のもの、例えばステアリン酸など)、高級アルコール(前記のもの、例えばステアリルアルコールなど)、高級脂肪酸アミド(ステアリン酸アミドなど)などが挙げられる。(F4)の使用量は、(A)と(B)の合計重量に基づいて、通常20%以下、好ましくは1~10%である。

【0169】可塑剤(F5)としては、芳香族カルボン酸エステル系[フタル酸エステル(ジ옥チルフタレート、ジブチルフタレートなど)など]、脂肪族モノカルボン酸エステル系[メチルアセチルリシノレート、トリエチレングリコールジベンゾエートなど]、脂肪族ジカルボン酸エステル系[ジ(2-エチルヘキシル)アジペート、アジピン酸-プロピレングリコール系ポリエステルなど]、脂肪族トリカルボン酸エステル系[クエン酸エステル類(クエン酸トリエチルなど)など]、リン酸トリエステル系[トリフェニルホスフェートなど]、エポキシ系[エポキシ化油、エポキシ脂肪酸エステル(エポキシブチルステアレート、エポキシオクチルステアレートなど)など]、石油樹脂などが挙げられる。(F5)の使用量は、(A)と(B)の合計重量に基づいて、通常20%以下、好ましくは1~10%である。

【0170】離型剤(F6)としては、高級脂肪酸(前記のもの)の低級(炭素数1~4)アルコールエステル(ステアリン酸ブチルなど)、脂肪酸(炭素数4~30)の多価アルコールエステル(硬化ヒマシ油など)、脂肪酸(上記のもの)のグリコールエステル(エチレングリコールモノステアレートなど)、流動パラフィンなどが挙げられる。(F6)の使用量は、(A)と(B)の合計重量に基づいて、通常10%以下、好ましくは0.1~5%である。

【0171】酸化防止剤(F7)としては、フェノール系[単環フェノール[2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソールなど]、多環フェノール[1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン[商品名「イルガノックス1010」、チバガイギー(株)製]など]、ビスフェノール[2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)など]、硫黄系[ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ラウリルステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-β, β'-チオジブチレート、ジラウリルサルファイドなど]、リン系[トリフェニルホスファイト、トリイソデシルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル)オクチルフォスファイト、4, 4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)ジトリデシルホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(オクタデシルホスファイト)、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリールジホスファイト]、アミン系[オクチル化ジフェニルアミン、N-*n*-ブチル-*p*-アミノフェノール、N, N-ジイソプロピル-*p*-フェニレンジアミン、N, N-ビス(1-エチル-3-メチルペンチル)-*p*-フェニレンジアミン、N, N-ジフェニル-*p*-フェニレンジアミン、N-フェニル-α-ナフチルアミン、フェニル-β-ナフチルアミン、フェノチアジンなど]などが挙げられる。(F7)の使用量は、(A)と

(B)の合計重量に基づいて、通常5%以下、好ましくは0.1~3%である。

【0172】紫外線吸収剤(F8)としては、ベンゾトリアゾール系[2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾールなど]、ベンゾフェノン系(2-ヒドロキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンなど)、サリチル酸系(フェニルサリチレート、p-tert-ブチルフェニルサリチレート、p-オクチルフェニルサリチレートなど)、アクリレート系(2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3',1-ジフェニルアクリレートなど)などが挙げられる。(F8)の使用量は、(A)と(B)の合計重量に基づいて、通常5%以下、好ましくは0.1~3%である。

【0173】抗菌剤(F9)としては、4級アンモニウム塩[トリメトキシシリル-プロピルオクタデシルアンモニウムクロライドなど]、ピリジン系化合物[2,3,5,6-チクロロ-4-(メチルスルフォニル)-ピリジン]、有機酸(エステル)[安息香酸、ソルビン酸、パラオキシ安息香酸エステルなど]、ハロゲン化フェノール[2,4,6-トリブプロモフェノールナトリウム塩、2,4,6-トリクロロフェノールナトリウム塩、パラクロロメタキシレノールなど]、有機ヨウ素[4-クロロフェニル-3-ヨードプロパギルホルマール、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンなど]などが挙げられる。(F9)の使用量は、(A)と(B)の合計重量に基づいて、通常3%以下、好ましくは0.05~1%である。

【0174】難燃剤(F10)としては、リン系、トリアジン系、ハロゲン系および無機系の難燃剤が挙げられる。リン系としては、リン酸化合物(三酸化リン、四酸化リン、五酸化リンなど)；リン酸化合物(リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、メタリン酸、ピロリン酸、ポリリン酸など)；リン酸塩[リン酸アンモニウム塩(モノアンモニウムホスフェート、ジアンモニウムホスフェート、アンモニウムポリホスフェートなど)、リン酸メラミン塩(メラミンモノホスフェート、メラミンジホスフェート、メラミンポリホスフェートなど)、リン酸金属塩(リン酸リチウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウムなど)など]；リン酸エステル[脂肪族リン酸エステル(トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、モノイソデシルホスフェート、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェートなど]、芳香族リン酸エステル[トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフェート、トリス(フェニルフェニル)ホスフェート、トリナフチルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、ジフェニル(2-エチルヘキシル)ホスフェート、ジ(イソプロピルフェニル)フェニルホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェートなど]、芳香族ジ(リン酸エステル)[レゾルシノール・ビス(ジフェニルホスフェート)、レゾルシノール・ビス(ジキシレニルホスフェート)、レゾルシノール・ビス(ジクレジルホスフェート)、ハイドロキノン・ビス(ジフェニルホスフェート)、ハイドロキノン・ビス(ジキシレニルホスフェート)、ハイドロキノン・ビス(ジクレジルホスフェート)、ビスフェノールA・ビス(ジフェニルホスフェート)、ビスフェノールA・ビス(ジキシレニルホスフェート)、ビスフェノールA・ビス(ジクレジルホスフェート)など]、芳香族ポリ(3価またはそれ以上)(リン酸エステル)[ポリ(レゾルシノール・フェニルホスフェート)、ポリ(レゾルシノール・クレジルホスフェート)、ポリ(レゾルシノール・キシレニルホスフェート)、ポリ(ハイドロキノン・フェニルホスフェート)、ポリ(ハイドロキノン・クレジルホスフェート)、ポリ(ハイドロキノン・キシレニルホスフェート)、ポリ(ビスフェノールA・フェニルホスフェート)、ポリ(ビスフェノールA・クレジルホスフェート)、ポリ(ビスフェノールA・キシレニルホスフェート)など]などが挙げられる。

【0175】トリアジン系としては、メラミン誘導体[メラミン、メチロールメラミン類など]；シアヌル酸、イソシアヌル酸またはその誘導体[シアヌル酸、メチルシアヌレート、ジエチルシアヌレート、トリメチルシアヌレート、トリエチルシアヌレート、イソシアヌル酸、メチルイソシアヌレート、N,N'-ジエチルイソシアヌレート、トリスメチルイソシアヌレート、トリスエチルイソシアヌレート、ビス(2-カルボキシエチル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス(2-カルボキシエチル)イソシアヌレート、トリス(2,3-エポキシプロピル)イソシアヌレートなど]；メラミン(誘導体)(メラミンシアヌレートなど)と(イソ)シアヌル酸(誘導体)との塩など]などが挙げられる。

【0176】ハロゲン系としては、脂肪族あるいは脂環族炭化水素の臭素化物(ヘキサブROMシクロドデカンなど)；芳香族化合物の臭素化物(ヘキサブROMベンゼン、エチレンビスペンタブROMジフェニル、デカブROMジフェニルエーテル、オクタブROMジフェニルエーテル、2,3-ジブROMプロピルペンタブROMフェニルエーテルなど)；臭素化ビスフェノールおよびその誘導体[テトラブROMビスフェノールA、テト

ラブロモビスフェノールAビス(2, 3-ジブロモプロピルエーテル)、テトラブロモビスフェノールA(2-ブロモエチルエーテル)、テトラブロモビスフェノールAジグリシジルエーテル、テトラブロモビスフェノールAジグリシジルエーテルとトリブロモフェノール付加物など]; 臭素化ビスフェノール誘導体オリゴマー[テトラブロモビスフェノールAポリカーボネートオリゴマー、テトラブロモビスフェノールAジグリシジルエーテルとブロモ化ビスフェノール付加物エポキシオリゴマーなど]; 臭素系芳香族化合物[テトラブロモフタレーンジオール、テトラブロモフタレートエステル、テトラブロモフタレートジソジウム、ポリ(ペンタブロモベンジルポリアクリレート)、ペンタブロモフェノール、ブロモフェノキシエタノール、臭素化フェノール(ノボラック型)、ジブロモクレジルグリシジルエーテル、臭素化芳香族トリアジン、ビニルブロマイド、トリブロモフェノール、ジブロモフェノール、ジブロモメタクレゾール、ジブロモネオペンチルグリコール、エチレンビステトラブロモフタルイミド、エチレンビスジブロモノルボルナンジカルボキシイミド、ビス(2, 4, 6-トリブロモフェノキシ)エタン、臭素化アクリル系樹脂など]; 塩素系化合物[塩素化パラフィン、塩素化ナフタレン、パークロロペンタデカン、テトラクロロ無水フタル酸、塩素化芳香族化合物、塩素化脂環状化合物など]などが挙げられる。

【0177】無機系としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ナトリウム、硼酸、硼酸亜鉛、硼酸バリウム、酸化硼素などが挙げられる。(F10)の使用量は、(A)と(B)の合計重量に基づいて、通常30%以下、好ましくは0.1~20%である。

【0178】本発明の導電性エラストマーは、(A)と(B)、および必要に応じて(C)、(D)、(E)及び/又は(F)を含有させて溶融混合することにより得られる。溶融混合する方法としては、通常の方法が用いられる。即ち、一般的にはペレット状、粉体状または液状の(A)と(B)、および必要に応じて(C)、(D)、(E)及び/又は(F)を適切な混合機、例えばヘンシェルミキサー等で混合した後、押出機で溶融混合(溶融温度は通常140~350℃)してペレット化する方法が適用できる。溶融混合時の各成分の添加順序には特に限定はないが、例えば、■(A)と(B)、および必要に応じて(C)、(D)、(E)及び/又は(F)を一括してブレンド・溶融混合する方法、■少量の(A)と(B)、および必要に応じて(C)、(D)、(E)及び/又は(F)をブレンド・溶融混合した後、残りの(A)をブレンド・溶融混合する方法、■少量の(B)と(C)、および必要に応じて、(D)、(E)及び/又は(F)をブレンド・溶融混合した後、残りの(C)と(A)をブレンド・溶融混合する方法等が挙げられる。これらのうち■及び■の方法は、マスターバッチ法又はマスターペレット法と呼ばれる方法である。これらの方法のうち、(A)と(B)、および必要に応じて(C)、(D)、(E)及び/又は(F)を均一に溶融混合させる観点から好ましいのは■及び■の方法である。

【0179】本発明の導電性エラストマーの成形方法としては射出成形、圧縮成形、カレンダー成形、スラッシュ成形、回転成形、押出成形、ブロー成形、フィルム成形(キャスト法、テンター法、インフレーション法等)等が挙げられ、目的に応じて単層成形、多層成形あるいは発泡成形等の手段も取り入れた任意の方法で成形できる。本発明の導電性エラストマーを用いてなる成形体は、優れた機械的強度及び導電性を有すると共に、良好な塗装性及び印刷性を有する。

【0180】該成形体を塗装する方法としては、例えば、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、静電スプレー塗装、浸漬塗装、ローラー塗装、刷毛塗り、電着塗装等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。塗料としては、例えば、ポリエステルメラミン樹脂塗料、エポキシメラミン樹脂塗料、アクリルメラミン樹脂塗料、アクリルウレタン樹脂塗料、アクリル樹脂塗料、ウレタン樹脂塗料等のプラスチックの塗装に一般に用いられる塗料が挙げられる。塗装膜厚(乾燥膜厚)は、目的に応じて適宜選択することができるが通常10~50μmである。

【0181】また、該成形体に印刷する方法としては、一般的にプラスチックの印刷に用いられている印刷法であればいずれも用いることができ、例えば、グラビア印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷等が挙げられる。印刷インキとしては、プラスチックの印刷に通常用いられるものが使用できる。更に、本発明の導電性エラストマーは、通常の塗料や溶剤(例えば、キシレン、トルエン)等に添加して導電性を付与する塗料としても用いることができる。

【0182】本発明の導電性エラストマーは、導電性、低比重、成形性、機械的強度等に特に優れるので、各種成形法[射出成形、圧縮成形、カレンダー成形、スラッシュ成形、回転成形、押出成形、ブロー成形、フィルム成形(キャスト法、テンター法、インフレーション法等)等]で成形され、得られた成形体、または、必要によりさらに塗装又は印刷が施された成形物品は、各種用途、例えば電気・電子部

品、家電・OA機器・ゲーム機器用のハウジング製品、各種ローラー（複写機用帯電ローラーなど）、ICトレイ等の各種プラスチック容器、LSI、IC等の包装材料（フィルム等）、床材用シート、人工芝、マット、自動車部品、電磁波シールド材等の導電性を必要とする各種用途の成形材料として好適に用いることができる。

【0183】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、以下において部は重量部を示す。

【0184】製造例1ステンレス製オートクレーブに、熱減成法で得られたポリプロピレン(Mn:2,500、密度0.89、炭素数1,000個当たりの二重結含量:10.5個、1分子当たりの二重結合の平均数:1.90)85部と無水マレイン酸15部とを仕込み、窒素ガス雰囲気下、200℃で熔融し、200℃で20時間反応を行った。その後、未反応の無水マレイン酸を減圧下留去して、酸変性ポリプロピレン(a1■)を得た。(a1■)の酸価は39.8、Mnは、2,800であった。

【0185】製造例2ポリプロピレンをエチレン／プロピレン共重合体(エチレン含量:2重量%、Mn:2,000、密度0.89、炭素数1000個当たりの二重結含量:11.8個、1分子当たりの二重結合の平均数:1.92、)に代えた以外は、製造例1と同様にして、酸変性エチレン／プロピレン共重合体(a1■)を得た。(a1■)の酸価は42.3、Mnは2,200であった。

【0186】製造例3ポリプロピレン85部をポリプロピレン(Mn:10,000、密度0.89、炭素数1000個当たりの二重結含量:13.0個、1分子当たりの二重結合の平均数:1.80)90部に、無水マレイン酸の仕込量を10部に代えた以外は製造例1と同様にして、酸変性ポリプロピレン(a1■)を得た。(a1■)の酸価は5.0、Mnは10,200であった。

【0187】製造例4ポリプロピレン85部をポリプロピレン(Mn:1,500、密度0.89、炭素数1000個当たりの二重結含量:13.9個、1分子当たりの二重結合の平均数:1.95)80部に、無水マレイン酸の仕込量を20部に代えた以外は製造例1と同様にして、酸変性ポリプロピレン(a1■)を得た。(a1■)の酸価は55.3、Mnは1,600であった。

【0188】製造例5ステンレス製オートクレーブに、(a1■)87部と12-アミノドデカン酸13部を仕込み、200℃で熔融し、200℃、2時間、10mmHg以下の条件で反応を行い、酸変性ポリプロピレン(a2■)を得た。(a2■)の酸価は32.1、Mnは3,100であった。

【0189】製造例6ステンレス製オートクレーブに、(a1■)97部、ε-カプロラクタム3部と水3部を仕込み、窒素ガス雰囲気下、200℃で熔融し、200℃、2時間反応を行い、酸変性ポリプロピレン(a2■)を得た。(a2■)の酸価は4.5、Mnは11,000であった。

【0190】製造例7(a1■)87部を(a1■)83部に、12-アミノドデカン酸の仕込量を17部に代えた以外は製造例5と同様にして、酸変性ポリプロピレン(a2■)を得た。(a2■)の酸価は50.0、Mnは1,800であった。

【0191】製造例8ステンレス製オートクレーブに、(a1■)94部とエタノールアミン6部とを仕込み、窒素ガス雰囲気下、180℃で熔融し、180℃、2時間反応を行った。その後、未反応のエタノールアミンを減圧下、180℃、2時間で留去して、ヒドロキシル基を有する酸変性ポリプロピレン(a3■)を得た。(a3■)の水酸基価は37.6、アミン価は0.01、Mnは2,900であった。

【0192】製造例9(a1■)94部を(a1■)97部に、エタノールアミンの仕込量を3部に代えた以外は製造例8と同様にして、ヒドロキシル基を有する酸変性ポリプロピレン(a3■)を得た。(a3■)の水酸基価5.0、アミン価は0.00、Mnは10,000であった。

【0193】製造例10(a1■)94部を(a1■)93部に、エタノールアミンの仕込量を7部に代えた以外は製造例8と同様にして、ヒドロキシル基を有する酸変性ポリプロピレン(a3■)を得た。(a3■)の水酸基価50.0、アミン価は0.01、Mnは1,900であった。

【0194】製造例11ステンレス製オートクレーブに、(a1■)70部とエチレンジアミン30部を仕込み、窒素ガス雰囲気下、180℃で熔融し、180℃、2時間反応を行った。その後、過剰のエチレンジアミンを減圧下、180℃、2時間で留去して、アミノ基を有する酸変性ポリプロピレン(a4■)を得た。(a4■)のアミン価5.0、Mnは10,000であった。

【0195】製造例12(a1■)70部を(a1■)60部に、エチレンジアミンの仕込量を40部に代えた以外は製造例11と同様にして、アミノ基を有する酸変性ポリプロピレン(a4■)を得た。(a4■)のアミン価50.0、Mnは1,700であった。

【0196】製造例13ステンレス製オートクレーブに、(a1■)45部、Mnが3, 300であるポリエチレングリコール(b1■)(体積固有抵抗値: $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$)55部、酸化防止剤(「イルガノックス1010」、チバガイキー社製、以下同じ。)0. 3部及び酢酸ジルコニル0. 5部を仕込み、230℃、1mmHg以下の減圧下の条件で3時間重合し、粘稠なポリマーを得た。このポリマーをベルト上にストランド状に取り出し、ペレタイズすることによって、ブロックポリマー(A1)を得た。(A1)のMnは20, 000、Nnは3. 3であった。

【0197】製造例14ステンレス製オートクレーブに、(a1■)58部、Mnが1, 500である α 、 ω -ジアミノポリエチレングリコール(b2■)(体積固有抵抗値: $3 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$)42部、酸化防止剤0. 3部及びテトラブチルジルコネート0. 5部を仕込み、230℃、1mmHg以下の減圧下の条件で3時間重合し、粘稠なポリマーを得た。以下、製造例13と同様の操作を行いブロックポリマー(A2)を得た。(A2)のMnは27, 000、Nnは8. 7であった。

【0198】製造例15ステンレス製オートクレーブに、(a2■)51部、(b1■)49部、酸化防止剤0. 3部及び酢酸亜鉛0. 5部を仕込み、230℃、1mmHg以下の減圧下の条件で4時間重合し、粘稠なポリマーを得た。以下、製造例13と同様の操作を行いブロックポリマー(A3■)を得た。(A3■)のMnは26, 000、Nnは4. 1であった。

【0199】製造例16ステンレス製オートクレーブに、(a2■)75部、Mnが8, 000であるポリエチレングリコール(b1■)(体積固有抵抗値: $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$)25部、酸化防止剤0. 3部及び酢酸ジルコニル0. 5部を仕込み、230℃、1mmHg以下の減圧下の条件で4時間重合し、粘稠なポリマーを得た。以下、製造例13と同様の操作を行いブロックポリマー(A3■)を得た。(A3■)のMnは60, 000、Nnは3. 2であった。

【0200】製造例17ステンレス製オートクレーブに、(a2■)65部、Mnが1, 200であるポリエチレングリコール(b1■)(体積固有抵抗値: $2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$)35部、酸化防止剤0. 3部及び酢酸亜鉛0. 5部を仕込み、230℃、1mmHg以下の減圧下の条件で4時間重合し、粘稠なポリマーを得た。以下、製造例13と同様の操作を行いブロックポリマー(A3■)を得た。(A3■)のMnは8, 000、Nnは2. 7であった。

【0201】製造例18ステンレス製オートクレーブに、(a2■)46部、Mnが1, 200である α 、 ω -ジアミノポリエチレングリコール(b2■)(体積固有抵抗値: $8 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$)54部、酸化防止剤0. 3部及びテトラブチルジルコネート0. 5部を仕込み、230℃、1mmHg以下の減圧下の条件で4時間重合し、粘稠なポリマーを得た。以下、製造例13と同様の操作を行いブロックポリマー(A4)を得た。(A4)のMnは35, 000、Nnは8. 1であった。

【0202】製造例19(b1■)及びMDIを反応させて得たイソシアネート変性ポリエチレングリコール(b3■)(NCO含量: 3. 0%、体積固有抵抗値: $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$)50部と(a3■)50部とを二軸押出機にて200度、滞留時間30秒で混練し、ストランド上に取り出しペレタイズすることにより、ブロックポリマー(A5■)を得た。(A5■)のMnは32, 000、Nnは5. 4であった。

【0203】製造例20(b1■)及びMDIを反応させて得たイソシアネート変性ポリエチレングリコール(b3■)(NCO含量: 1. 2%、体積固有抵抗値: $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$)26部と(a3■)74部とを二軸押出機にて200度、滞留時間30秒で混練し、ストランド上に取り出しペレタイズすることにより、ブロックポリマー(A5■)を得た。(A5■)のMnは45, 000、Nnは2. 5であった。

【0204】製造例21(b1■)及びMDIを反応させて得たイソシアネート変性ポリエチレングリコール(b3■)(NCO含量: 7. 0%、体積固有抵抗値: $2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$)35部と(a3■)65部とを二軸押出機にて200度、滞留時間30秒で混練し、ストランド上に取り出しペレタイズすることにより、ブロックポリマー(A5■)を得た。(A5■)のMnは15, 000、Nnは4. 8であった。

【0205】製造例22(b2■)及びMDIを反応させて得たイソシアネート変性ポリエチレングリコール(b3■)(NCO含量: 1. 3%、体積固有抵抗値: $5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$)25部と(a4■)75部とを二軸押出機にて200度、滞留時間30秒で混練し、ストランド上に取り出しペレタイズすることにより、ブロックポリマー(A6)を得た。(A6)のMnは47, 000、Nnは2. 5であった。

【0206】製造例23ステンレス製オートクレーブに、(a4■)57部、Mnが1, 700である α 、 ω -ジエポキシポリエチレングリコール(b3■)(体積固有抵抗値: $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$)43部、酸化防止剤0. 3部及

び酢酸ジルコニルO. 5部を仕込み、230°C、1mmHg以下の減圧下の条件で4時間重合し、粘稠なポリマーを得た。以下、製造例13と同様の操作を行いブロックポリマー(A7)を得た。(A7)のMnは17,000、Nnは5.0であった。

【0207】製造例24ステンレス製オートクレーブに、ε-カプロラクタム24部、テレフタル酸2部、酸化防止剤O. 3部及び水2部を仕込み、窒素置換後、220°Cで加圧密閉下4時間加熱攪拌し、両末端にカルボキシル基を有する酸価112のポリアミドオリゴマー34部を得た。これにMnが2,000であるポリエチレングリコール(体積固有抵抗値： $5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$)66部、及びテトラブチルジルコネートO. 5部を加え、230°C、1mmHg以下の減圧下の条件で5時間重合し、粘稠なポリマーを得た。以下、製造例13と同様の操作を行い高分子型帯電防止剤(D4■)を得た。(D4■)のMnは30,000、Nnは6.1であった。

【0208】製造例25ステンレス製オートクレーブに、12-アミノドデカン酸37部、アジピン酸2部及び酸化防止剤O. 3部を仕込み、窒素置換後、220°Cで加圧密閉下4時間加熱攪拌し、両末端にカルボキシル基を有する酸価107のポリアミドオリゴマー42部を得た。これにMnが2,000であるポリエチレングリコール(体積固有抵抗値： $5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$)58部、及び酢酸ジルコニルO. 5部を加え、230°C、1mmHg以下の減圧下の条件で5時間重合し、粘稠なポリマーを得た。以下、製造例13と同様の操作を行い高分子型帯電防止剤(D4■)を得た。(D4■)のMnは32,000、Nnは6.4であった。

【0209】実施例1～20、比較例1～10表1及び表2に記載の配合処方に基づいて、各成分をヘンシェルミキサーで3分間ブレンドした後、ベント付き2軸押出機にて、240°C、100rpm、滞留時間5分の条件で熔融混練して、本発明の導電性エラストマー(実施例1～20)及び比較の樹脂組成物(比較例1～10)を得た。

【0210】

【表1】

		実施例																			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
ブロックポリマー(A)	A1	70											30		10						
	A2		70													20					
	A3①			70													10				
	A3②				70													10			
	A3③					70													10		
	A4						70						50							10	
	A5①							70													10
	A5②								70												
	A5③									70											
	A6										70										
A7											70										
導電性物質 (B)	B①	30			30						30			50	30			30			30
	B②		30			30		30		30			70			40			30		
	B③			30			30		30			30					70			30	
熱可塑性樹脂(C)	C1①														60	40	20		60	60	
	C2①																	60			
	C5①																			1.8	
	C6①																				
	C7①																				5.0
アルカリまたはアルカリ土類金属の塩(D2)	D2①				0.05		0.1	0.4				0.1			0.5					1.5	
	D2②																	1.0			
界面活性剤(D1)	D1①			0.5		1.5			0.1		0.1				0.1						0.2
高分子型帯電防止剤(D4)	D4①																	5.0			
	D4②																		20		

【0211】

【表2】

		比較例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ブロックポリマー(A)	A1										
	A2										
	A3①										
	A3②										
	A3③										
	A4										
	A5①										
	A5②										
	A5③										
	A6										
	A7										
導電性物質(B)	B①	30				30			30		
	B②		30		30		30			30	
	B③			30				30			30
熱可塑性樹脂(C)	C1①						60		60		60
	C2①							60		60	
	C5①			70					5.0		
	C6①				70					1.8	
	C7①					70					9.0
アルカリまたはアルカリ土類金属の塩(D2)	D2①		0.2							1.5	
	D2②						1.0				
界面活性剤(D1)	D1①				0.1			1.0			
高分子型帯電防止剤(D4)	D4①	70					10		10		10
	D4②		70					10		10	

【0212】なお、表1及び表2における導電性物質、熱可塑性樹脂、アルカリ若しくはアルカリ土類金属の塩及び界面活性剤は以下の通りである。

B■：チタン酸カリウムウイスカ〔商品名：デントールWK200B、大塚化学(株)製、短軸0.4～0.7μm、長軸10～20μm〕

B■：酸化チタンウイスカ〔商品名：FT-1000、石原産業(株)製、短軸0.05～0.1、長軸3～6〕

B■：カーボンブラック〔商品名：ケッチェンブラックEC、ライオン(株)製、一次体積平均粒子径0.025μm〕

C1■：ポリプロピレン〔商品名：J609H、グランドポリマー(株)製、MFR9(JIS K7210:1999 B法、温度230℃、荷重2.16kgf)、融点160～165℃(DSC法)〕

C2■：ABS樹脂〔商品名：ABS110、テクノポリマー(株)製MFR25(JIS K7210:1999 B法、温度220℃、荷重1.00kgf)〕

C5■：ポリアミド〔商品名：ノバミッド1012C2、三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製〕

C6■：ポリエステル〔商品名：ノバドウル5010R5、三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製、融点：224℃、(DSC法)〕

C7■：ポリアセタール〔商品名：ユピタールF25、三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製、MFR16(JIS K7210:1999 B法、温度190℃、荷重2.16kgf、融点：165℃、(DSC法)〕

D1■：ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムD2■：塩化リチウムD2■：酢酸カリウムD1■、D2■及びD2■はブロックポリマー製造時〔親水性ポリマー(b)と同時〕に添加した。

【0213】性能試験本発明の導電性エラストマー(実施例1～20)及び比較の樹脂組成物(比較例1～10)を射出成形機を用い、シリンダー温度240℃、金型温度50℃で試験片を作成し、これを用いて、衝撃強度、曲げ弾性率、表面固有抵抗値、体積固有抵抗値、水洗後の表面固有抵抗値、一次密着性、耐水性及び塗着効率の評価を行った。また、圧縮成形機を用い、温度200℃、圧力20kg/cm²、時間30秒間で試験片を作成し、これを用いて表面固有抵抗値の評価を行った。これらの結果を表3に示す。

【0214】

【表3】

	樹脂機械強度		導電性				塗装性		
	衝撃強度	曲げ弾性率	表面固有抵抗値1)	表面固有抵抗値2)	体積固有抵抗値	水洗後の表面固有抵抗値	一次密着性	耐水性	塗着効率
	(J/m)	(MPa)	(Ω)	(Ω)	($\Omega \cdot \text{cm}$)	(Ω)			(%)
実施例1	NB	310	2×10^7	3×10^7	5×10^2	7×10^2	100/100	100/100	91
実施例2	NB	250	2×10^7	2×10^7	6×10^2	1×10^4	100/100	100/100	92
実施例3	NB	260	6×10^7	8×10^7	9×10^2	7×10^2	100/100	100/100	93
実施例4	NB	200	2×10^7	2×10^7	1×10^4	1×10^4	100/100	100/100	91
実施例5	NB	250	2×10^7	6×10^7	9×10^2	1×10^4	100/100	100/100	93
実施例6	NB	290	4×10^7	5×10^7	2×10^2	6×10^2	100/100	100/100	92
実施例7	NB	280	1×10^7	3×10^7	4×10^2	9×10^2	100/100	100/100	83
実施例8	NB	240	3×10^7	3×10^7	6×10^2	8×10^2	100/100	100/100	81
実施例9	NB	180	4×10^4	6×10^4	4×10^2	5×10^2	100/100	100/100	82
実施例10	NB	210	2×10^7	2×10^7	8×10^2	3×10^2	100/100	100/100	90
実施例11	NB	210	2×10^7	2×10^7	9×10^2	1×10^4	100/100	100/100	89
実施例12	NB	240	6×10^7	5×10^7	2×10^2	7×10^2	100/100	100/100	87
実施例13	NB	270	8×10^7	8×10^7	2×10^2	8×10^2	100/100	100/100	85
実施例14	8	1,500	3×10^7	5×10^7	1×10^4	9×10^4	100/100	100/100	87
実施例15	6	1,300	2×10^7	2×10^7	8×10^7	3×10^8	100/100	100/100	90
実施例16	9	1,100	1×10^7	1×10^7	2×10^7	9×10^8	100/100	100/100	92
実施例17	150	3,000	7×10^7	6×10^7	1×10^8	9×10^8	100/100	100/100	86
実施例18	6	1,500	4×10^7	7×10^7	9×10^7	5×10^8	100/100	100/100	88
実施例19	7	1,450	5×10^7	5×10^7	1×10^8	5×10^8	100/100	100/100	85
実施例20	7	1,400	6×10^7	7×10^7	1×10^8	8×10^8	100/100	100/100	88
比較例1	NB	310	7×10^9	8×10^9	1×10^{10}	6×10^{10}	90/100	85/100	84
比較例2	NB	320	3×10^9	5×10^9	9×10^9	4×10^{10}	85/100	83/100	86
比較例3	4	980	8×10^{14}	9×10^{14}	4×10^{15}	9×10^{15}	95/100	88/100	50
比較例4	80	2,100	1×10^{15}	3×10^{15}	9×10^{15}	1×10^{16}	90/100	80/100	45
比較例5	7	1,400	2×10^{16}	2×10^{16}	3×10^{16}	2×10^{16}	80/100	75/100	47
比較例6	98	2,200	4×10^{13}	6×10^{13}	9×10^{13}	1×10^{14}	93/100	83/100	60
比較例7	5	1,000	2×10^{13}	3×10^{13}	1×10^{14}	3×10^{14}	86/100	81/100	64
比較例8	7	1,500	2×10^{12}	7×10^{12}	6×10^{13}	8×10^{13}	88/100	84/100	60
比較例9	106	2,100	6×10^{12}	1×10^{14}	3×10^{14}	1×10^{14}	90/100	85/100	61
比較例10	4	1,100	7×10^{14}	9×10^{14}	3×10^{15}	9×10^{15}	92/100	87/100	59

1) 射出成形した試験片で測定

2) 圧縮成形した試験片で測定

【0215】なお、各試験は以下の方法で行った。

(1) 衝撃強度: ASTM D256-81(ノッチ付、3.2mm厚) Method Aにて測定。

(2) 曲げ弾性率: ASTM D790-81試験片(10×4×100mm)、支点間距離60mm【0216】

(3) 表面固有抵抗値: 試験片(100×100×2mm)を用い、超絶縁計[東亜電波工業(株)製、以下同じ]により23℃、湿度50%RHの雰囲気下で測定した(ASTM D257-78に準拠)。

(4) 体積固有抵抗値: 試験片(100×100×2mm)を用い、超絶縁計により23℃、湿度50%RHの雰囲気下で測定した(ASTM D257-78に準拠)。

(5) 水洗後の表面固有抵抗値: 試験片(100×100×2mm)を23℃、流水で水洗し、順風乾燥機で80℃で3時間乾燥した。水洗・乾燥の操作を10回繰り返し、超絶縁計により23℃、湿度50%RHの雰囲気下で測定した(ASTM D257-78に準拠)。

【0217】(6) 塗装試験: 試験片(100×100×2mm)をアースし、空気流併用静電霧化静電塗装機[日本ランズバーグ(株)製ターボニア-Gミニベル型自動静電塗装装置]で静電塗装を行った(印加電圧=-90KV、吐出量=100cc/分、回転数=24,000rpm、霧化頭径=70mm、2液ウレタン塗料: 日本油脂(株)製ハイウレタン#5000を使用)。塗装板を80℃で2時間、焼き付け処理した後、以下の試験を行った。

一次密着性: 塗装板の塗膜面についてJIS K5400(1990年)の基盤目テープ法試験を行った。

耐水性: 塗装板を50℃の温水に240時間浸漬後、JIS K 5400(1990年)基盤目テープ法試験を行った。

塗着効率: 以下の式に従って求めた。

塗着効率＝(試験片の塗装後重量－試験片の塗装前重量)×100÷(塗出した塗料の絶乾重量)

【0218】表3から明らかなように、本発明の導電性エラストマーは導電性及び塗装性に優れている。

【0219】

【発明の効果】本発明の導電性エラストマーは、優れた導電性を有し、かつ導電性物質の含有量が比較的少量であるため、低比重で成形性に優れる。また、機械的強度に優れ、極めて良好な塗装性を有する等の効果を奏することから極めて有用である。